

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 192 060 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.09.91**

(21) Anmeldenummer: **86100708.6**

(22) Anmeldetag: **17.01.86**

(51) Int. Cl.⁵: **C07D 401/06, C07D 401/14,
C07D 403/06, C07D 403/14,
C07D 413/06, C07D 413/14,
C07D 417/06, C07D 417/14,
C07D 405/06, C07D 409/06,
C07D 419/06**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

(54) Heterocyclische Verbindungen.

(30) Priorität: **04.02.85 JP 18627/85
04.02.85 JP 18628/85
12.02.85 JP 23683/85
21.05.85 JP 106853/85
21.05.85 JP 106854/85
03.10.85 JP 219082/85**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.08.86 Patentblatt 86/35

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
Ausgegeben am: 23.10.91

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
18.09.91 Patentblatt 91/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(73) Patentinhaber: **NIHON BAYER AGROCHEM K.K.
7-1, Nihonbashi Honcho 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103(JP)**

(72) Erfinder: **Shiokawa, Kozo
210-6, Shukugawara Tama-ku
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)
Erfinder: Tsuboi, Shinichi
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Kagabu, Shinzo
432-131-105, Terada-machi
Hachioji-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Moriya, Koichi
39-15, Namiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)**

EP 0 192 060 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 029 742	EP-A- 0 060 730
EP-A- 0 092 158	EP-A- 0 154 178
EP-A- 0 163 855	EP-A- 0 212 600
DE-A- 2 824 690	DE-A- 3 409 801

⑦④ Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al
Bayer AG Konzernverwaltung RP Patentab-
teilung
W-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung heterocyclischer Verbindungen zur Bekämpfung von Schadinsekten sowie neue heterocyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung, insektizide Mittel

5 enthaltend diese neuen Heterocyclen sowie Verfahren zur Herstellung der insektiziden Mittel.
Es wurde bereits offenbart, daß nicht nur bestimmte Nitromethylen-Derivate insektizide Funktion aufweisen, beispielsweise 1-Benzyl-2-nitromethylen-tetrahydropyrimidin (siehe DE-A 2 514 402), sondern daß bestimmte Triazolidin-Derivate Anti-Tumor-Wirkung gegen Tumoren des Magen-Darm-Traktes besitzen (siehe die JP-A 196 877/1984).

10 Weiterhin ist 1-Benzyl-2-nitroiminoimidazolidin in Can.J.Chem., Band 39, Seiten 1787-1796, beschrieben.

Aus DE-A 34 09 801 sind u.a. Nitromethylengruppen enthaltende Thiazolidinderivate bekannt, die jedoch als Wirkstoffe in Arzneimitteln, insbesondere in geschwürhemmenden Mitteln eingesetzt werden. Zur Abgrenzung von diesen Stoffen wurde in den Stoffansprüchen vorliegender Anmeldung in Formel (I) ein

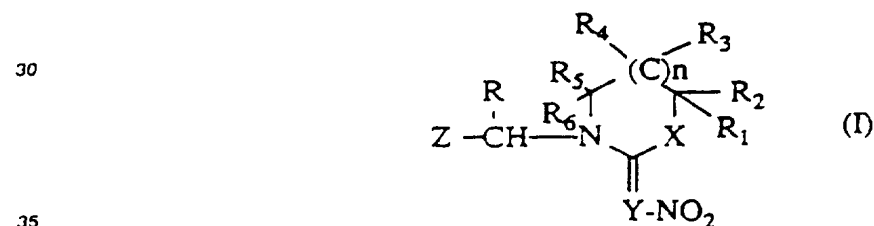
15 entsprechender Disclaimer eingefügt.
Aus DE-A 25 14 402 sind 2-Nitromethylenimidazolidine und 2-Nitromethylenhexahydropyrimidine mit insektizider Wirkung bekannt.

EP-A 0 154 178, EP-A 0 163 855 und EP-A 0 212 600 beziehen sich auf in bezug auf die vorliegende Anmeldung ältere europäische Patentanmeldungen.

20 Sie beschreiben u.a. Nitromethylenderivate, welche zu den vorliegenden Wirkstoffen strukturverwandt sind und gegebenenfalls substituierte Pyridylmethylreste enthalten. Die drei letztgenannten europäischen Anmeldungen werden aus der allgemeinen Formel (I) ebenfalls durch einen entsprechenden Disclaimer ausgenommen.

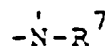
EP-A 0 154 178 stellt bezüglich der zur vorliegenden Anmeldung gehörigen 6. japanischen Prioritätsan-

25 meldung JP-60-219082 (Priorität 3.10.1985/JP) eine Vorveröffentlichung dar.
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von heterocyclischen Verbindungen der Formel (I)

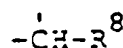


zur Bekämpfung von Schadinsekten, wobei in der Formel I

40 n 0 oder 1 bezeichnet,
 R^1, R^2, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom oder eine Methylgruppe be-
zeichnen,
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom, eine Hydroxy-Gruppe oder
eine Methylgruppe bezeichnen,
45 X ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder eine der folgenden Gruppen

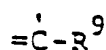


oder



55 R^7 bezeichnet,
ein Wasserstoff-Atom, ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine
Hydroxy-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine
Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die
durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt

ist aus der aus Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-
 Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, einer Cyano-Gruppe, einem Fluor-
 Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Dimethylamino-Gruppe
 und Trimethylsilyl bestehenden Klasse, eine Prop-2-en-yl-Gruppe die durch
 ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Propargyl-Gruppe, eine Benzyl-
 Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der
 ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe,
 einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom und einer Nitro-
 Gruppe bestehenden Klasse, eine Formyl-Gruppe, eine Alkenylcarbonyl-Grup-
 pe mit einem Alkenyl-Teil mit 2 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzoyl-
 Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der
 ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem
 Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer Trifluoromethyl-Gruppe, einer
 Methoxy-Gruppe, einer Difluoromethoxy-Gruppe, einer Trifluoromethoxy-Grup-
 pe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Benzylcarbonyl-Gruppe,
 die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausge-
 wählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-
 Atom bestehenden Klasse, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1
 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom
 substituiert sein kann, eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis
 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens
 einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus
 einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-
 Atom bestehenden Klasse, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, die durch wenig-
 stens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der
 aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem
 Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Benzyloxycarbonyl-Gruppe, eine
 Dimethylaminocarbonyl-Gruppe, eine Phenylaminocarbonyl-Gruppe, die durch
 wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus
 der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und
 einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe,
 die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausge-
 wählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-
 Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe,
 die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom,
 einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylthio-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom
 und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylsulfonyl-Gruppe,
 die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausge-
 wählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-
 Atom, einem Brom-Atom und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine
 Methylcarbonylmethyl-Gruppe, eine Phenacyl-Gruppe, die durch ein Fluor-
 Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 die folgenden Gruppen -CH₂-W oder -CO-W bezeichnen,
 worin
 W eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein oder zwei
 aus der aus Sauerstoff-Atomen, Schwefel-Atomen und Stickstoff-Atomen be-
 stehenden Klasse ausgewählte Hetero-Atome enthält und die durch wenig-
 stens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der
 aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom und Alkyl-
 Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Klasse,
 R⁸ ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine
 Phenyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe darstellt,
 Y ein Stickstoff-Atom oder die nachstehende Gruppe



	bezeichnet,
R ⁹	ein Wasserstoff-Atom, ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine Hydroxy-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einer Hydroxy-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Cyano-Gruppe, einer Dimethylamino-Gruppe, Alkylcarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen und Alkoxycarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Klasse, eine Prop-2-en-yl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe, einem Chlor-Atom und einem Fluor-Atom bestehenden Klasse, eine Alkenylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkenyl mit 2 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzoyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methoxy-Gruppe und einer Methyl-Gruppe bestehenden Klasse, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, eine Benzyloxycarbonyl-Gruppe, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Alkylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylthio-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, außerdem
R ⁹	eine Bis-Form der Formel (I) über eine Methylen-Gruppe zu bilden vermag,
R	ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe darstellt und
Z	eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein bis drei Hetero-Atome ausgewählt aus der aus einem Sauerstoff-Atom, einem Schwefel-Atom und einem Stickstoff-Atom bestehenden Klasse enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, und die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, einer Nitro-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, Alkylsulfinyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, die Prop-2-en-yl-Gruppe Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,

5

10

15

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6
X

eine Acetamid-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, Alkoxycarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, einer Thiocyanato-Gruppe, eine Propargyl-Gruppe, einer Amino-Gruppe, einer Methylamino-Gruppe, einer Dimethylamino-Gruppe, einer Acetyl-Gruppe, einer Formyl-Gruppe, einer Carboxy-Gruppe, einer Hydroxy-Gruppe, einer Mercapto-Gruppe, Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoff-Atomen, einer Oxo-Gruppe, einer Thioxo-Gruppe, Alkenylthio-Gruppen, die durch ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom und/oder ein Brom-Atom substituiert sind, Alkoxyalkyl-Gruppen mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylaminocarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Dialkylaminocarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Phenyl-Gruppe, einer Phenoxy-Gruppe und einer Benzyl-Gruppe bestehenden Klasse, mit der Maßgabe, daß, wenn gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

20

Y

bezeichnet und



25



30

Z

bezeichnet, dann

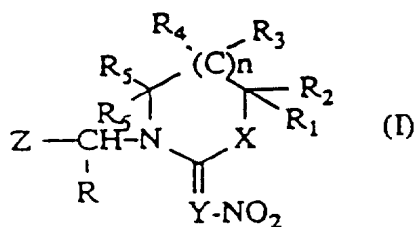
nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kann,

stehen darf.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin heterocyclische Verbindungen der Formel (I)

35

40



wobei R, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , n, X und Y die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß, wenn R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

50

Y

bezeichnet und



55



bezeichnet, dann

Z nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kan, stehen darf und

mit der weiteren Maßgabe, daß wenn

- 5 R, R¹, R², R⁵ und R⁶ gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,
 n für 0 steht,
 X Schwefel bezeichnet und
 Y

10



15

Z bezeichnet, dann
 nicht für einen gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxyl substituierten Pyridylrest stehen darf.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Verbindungen der Formel (I),
 20 dadurch gekennzeichnet, daß n, R¹, R², R⁵, R⁶ sowie R³ und R⁴, X, Y wie oben angegeben definiert sind.

- R⁷ ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1-4 C-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe, einer Ethoxy-Gruppe, einer Methylthio-Gruppe, einer Ethylthio-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einer Trimethylsilyl-Gruppe bestehenden Klasse,
 25 eine Allyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Propargyl-Gruppe,
 eine Benzyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Formyl-Gruppe, eine Vinylcarbonyl-Gruppe,
 30 eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe, einer Phenoxy-Gruppe und einem Chlor-Atom bestehenden Klasse,
 eine Benzoyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer
 35 Trifluoromethyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse,
 eine Benzylcarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Alkoxy carbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen,
 40 eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Benzoyloxycarbonyl-Gruppe, eine Dimethylaminocarbonyl-Gruppe, eine Phenylaminocarbonyl-Gruppe,
 45 eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe,
 eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine Phenylthio-Gruppe,
 eine Methylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 50 eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe substituiert sein kann,
 eine Methylcarbonylmethyl-Gruppe,
 eine Phenacyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
 eine O,O-Diethylthionophosphono-Gruppe,
 eine O-Ethyl-S-n-propylthiolophosphono-Gruppe,
 55 die folgenden Gruppen -CH₂-W oder -CO-W,
 W eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein oder zwei aus der aus Sauerstoff-Atomen, Schwefel-Atomen und Stickstoff-Atomen bestehenden Klasse ausgewählte Hetero-Atome enthält und die durch ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom und eine

- Methyl-Gruppe substituiert sein kann,
- R^4 ein Wasserstoff-Atom, eine Methyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe darstellt,
- R^5 ein Wasserstoff-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine Hydroxy-Gruppe, eine Methoxy-Gruppe,
- 5 eine Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1-4 C-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einer Hydroxy-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Dimethylamino-Gruppe, einer Acetyl-Gruppe und einer Methoxycarbonyl-Gruppe bestehenden Klasse,
- 10 eine Allyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe, eine Acetyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Vinylcarbonyl-Gruppe, eine Allylcarbonyl-Gruppe, eine Benzoyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom substituiert sein kann,
- 15 eine n-Butylthiocarbonyl-Gruppe, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom und/oder eine Methyl-Gruppe substituiert sein kann, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, eine Benzyloxycarbonyl-Gruppe, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe substituiert sein kann, eine Methylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe
- 20 eine Propylthio-Gruppe, eine Methylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylthio-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, zusätzlich
- R^6 eine Bis-Form der Formel (I) über eine Methylen-Gruppe zu bilden vermag,
- 25 R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe darstellt und
- Z eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein bis drei Hetero-Atome ausgewählt aus der aus einem Sauerstoff-Atom, einem Schwefel-Atom und einem Stickstoff-Atom bestehenden Klasse enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, und die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem
- 30 Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, Fluoroalkyl-Gruppen mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Methoxy-Gruppe, einer Methylthio-Gruppe, einer Methylsulfinyl-Gruppe, einer Methylsulfonyl-Gruppe, einer Nitro-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Trifluoromethoxy-Gruppe, einer Trifluoromethylthio-Gruppe, einer Allyl-Gruppe, einer Acetamid-Gruppe, einer Methoxycarbonyl-Gruppe, einer Acetyl-Gruppe, einer Formyl-Gruppe und einer Carboxy-Gruppe bestehenden Klasse, mit der Maßgabe, daß, wenn R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,
- 35
- X



bezeichnet und

Y

45



50 bezeichnet, dann

Z nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kann, stehen darf,

mit der weiteren Maßgabe, daß wenn R , R^1 , R^2 , R^5 und R^6 gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen

55 n für 0 steht,

X Schwefel bezeichnet und

Y



5 bezeichnet dann

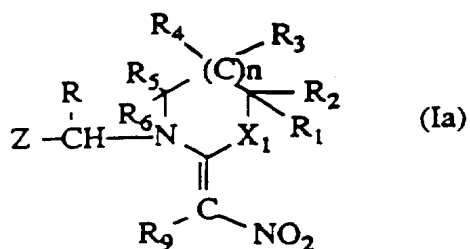
Z nicht für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Fluoralkyl(C₁-C₂), Methoxy, Nitro, Trifluoromethoxy substituierten Pyridylest

stehen darf.

In dem Fall, in dem Verbindungen der Formel (I) die nachstehende Formel (Ia)

10

15



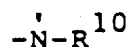
20

haben, in der

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, R⁹ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,

X¹ ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder die folgende Gruppe

25



bezeichnet,

R¹⁰ in der Definition von R⁷ andere Gruppen als Acyl-Gruppen einschließlich Sulfonyl-Gruppen

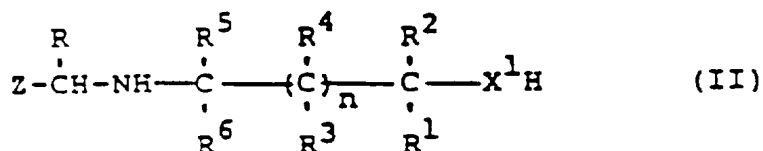
30

bezeichnet,

werden die Verbindungen der Formel (Ia) erhalten, wenn

(a) die Verbindungen der Formel (II)

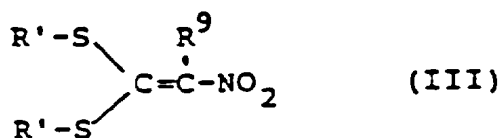
35



40

in der n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, X¹ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel (III)

45

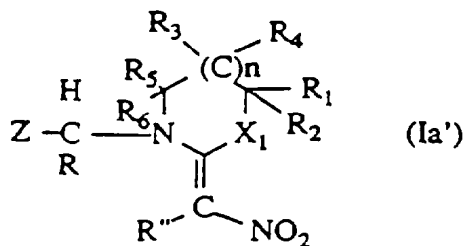


50

umgesetzt werden, in der R¹ eine Niederalkyl- oder Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R¹ zusammen mit den zwei Schwefel-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Ring bilden können, und R⁹ die gleiche Bedeutung hat, wie sie oben angegeben ist, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel,

55

(b) die Verbindungen der Formel (Ia')



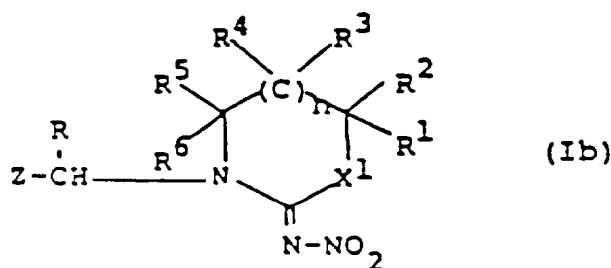
worin n, R¹ bis R⁶, R, Z, X¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und R'' für ein Wasserstoffatom, ein Halogen-Atom oder eine Niederalkyl-Gruppe steht, werden erhalten, indem man die Verbindungen der vorstehenden Formel (II) mit Verbindungen der Formel (IV)



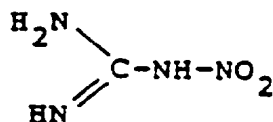
in der Hal ein Halogen-Atom bezeichnet und R'' die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren umsetzt, oder (c) die Verbindungen der vorstehenden Formel (II) mit Verbindungen der Formel (V)



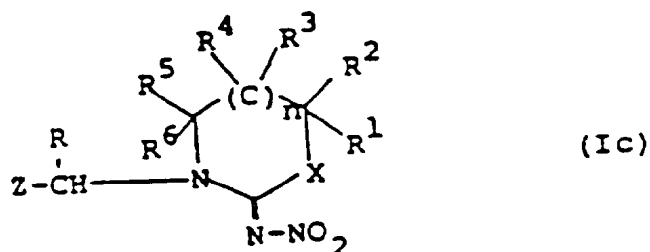
umgesetzt werden, in der Hal und R'' die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben angegeben sind, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren.
In dem Fall, in dem Verbindungen der Formel (I) die nachstehende Formel (Ib)



haben, in der
n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, X¹ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben,
werden die Verbindungen der Formel (Ib) erhalten, wenn
(d) die Verbindungen der vorstehenden Formel (II) mit Nitroguanidin der folgenden Formel



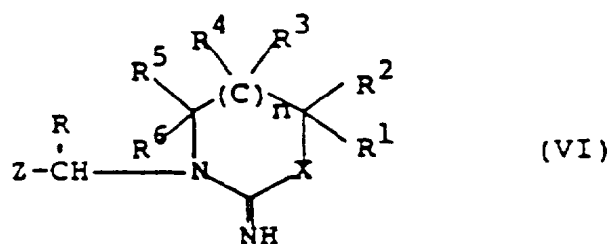
umgesetzt werden, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel.
In dem Fall, in dem Verbindungen der Formel (I) die nachstehende Formel (Ic)



haben, in der

n, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X, R$ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, werden die Verbindungen der Formel (Ic) erhalten, wenn

(e) die Verbindungen der vorstehenden Formel (VI)

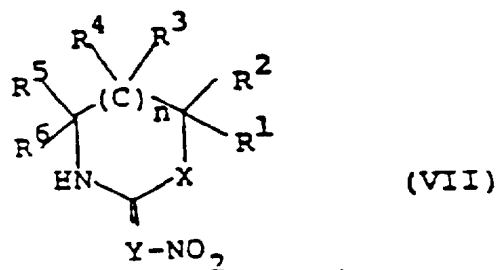


in der

n, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X, R$ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit rauchender Salpetersäure umgesetzt werden, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel.

Die Verbindungen der Formel (I) werden erhalten, wenn

(f) die Verbindungen der Formel (VII)



in der

n, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X$ und Y die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel (VIII)



umgesetzt werden, in der R und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, M ein Halogen-Atom oder die folgende Gruppe $-OSO_2T$ bezeichnet und T für eine Niederalkyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe oder eine Toly-Gruppe steht, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren.

Die heterocyclischen Verbindungen zeigen potente insektizide Eigenschaften.

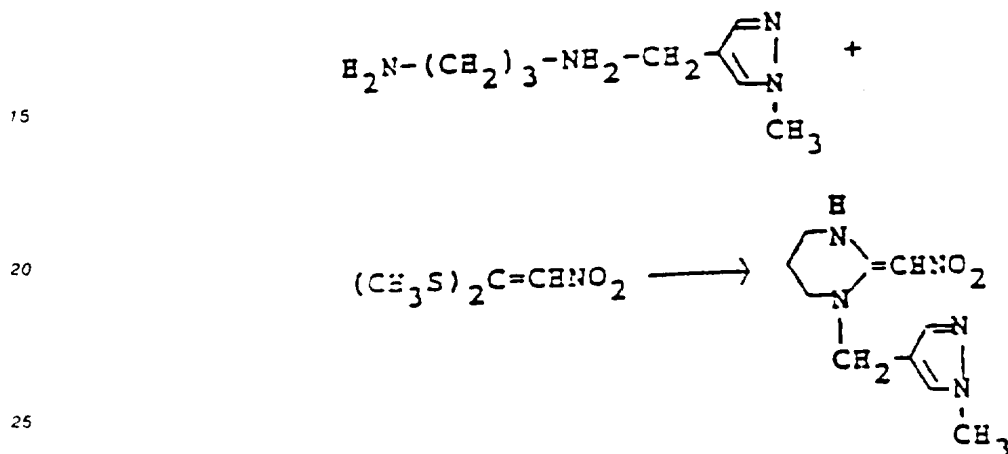
Die erfindungsgemäßen heterocyclischen Verbindungen zeigen auch eine bemerkenswerte insektizide Wirkung gegen Schadinsekten, insbesondere saugende Insekten, wie sie typisch durch Insekten der Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa Blattläuse, Laternenträger und Heuschrecken, die aufgrund
 5 der Langzeit-Verwendung von Insektiziden vom Typ organischer Phosphate und Carbamate Resistenz gegen diese Mittel erworben haben.

Speziell erwähnt seien die folgenden heterocyclischen Verbindungen:

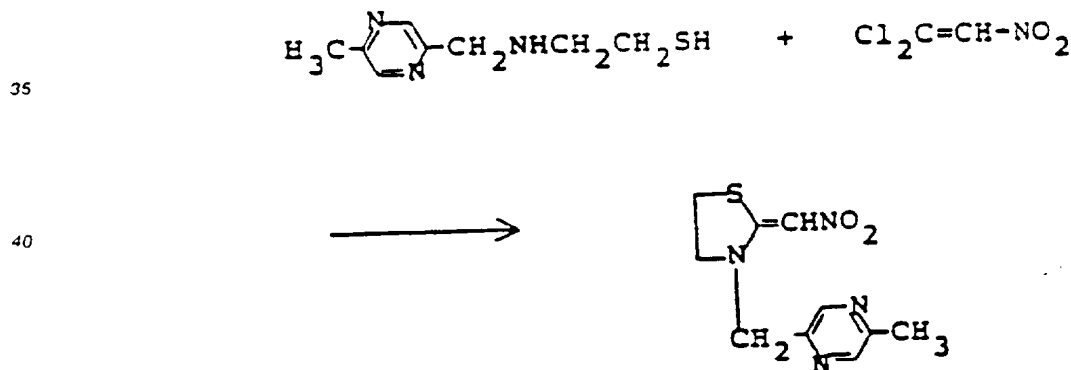
- 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 10 3-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 3-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 3-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 3-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 3-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 15 3-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 3-(2-Ethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 3-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 3-(3-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 3-(3-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
- 20 3-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin,
- 1-(5-Pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(5-Chloro-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 25 1-(3-Trifluoromethyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(5-Isioxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin, 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)-imidazolidin,
- 30 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Trifluoromethyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(1,2,3-Thiadiazol-5-ylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 35 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(5-Thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(5-Pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Methyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 40 1-(2-Pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Fluoro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 45 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-[1-(2-Fluoro-5-pyrimidinyl)ethyl]-2-(nitromethylen)imidazolidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 50 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 55 1-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)pyrrolidin,
- 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin,

- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-4-methyl-2-(nitromethylen)imidazolidin,
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin,
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(bromonitromethylen)imidazolidin,
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-2-oxopentyliden)imidazolidin,
 5 Ethyl-nitro[3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)thiazolidin-2-yliden]acetat,
 1-Acetyl-3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin und
 N-Phenylsulfonyl-nitro-[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-yliden]acetamid.

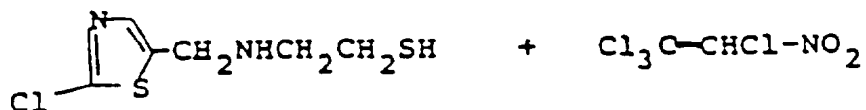
Wenn in dem Verfahren (a) beispielsweise N-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethylendiamin und 1-Nitro-
 2,2-bis-(methylthio)ethylen als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die
 10 folgende Gleichung darstellen:



Wenn in dem Verfahren (b) beispielsweise 2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethylamino)ethanthiol und 2,2-Dichloro-
 30 nitroethan als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:



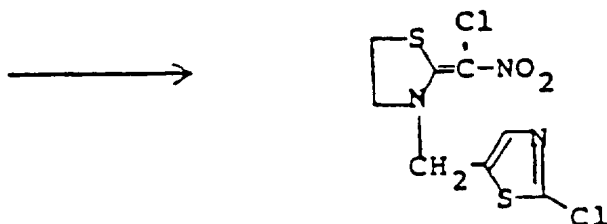
Wenn in dem Verfahren (c) beispielsweise 2-(2-Chloro-5-thiazolylmethylamino)ethanthiol und 1,2,2,2-Tetrachloro-1-nitroethan als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die
 50 folgende Gleichung darstellen:



5

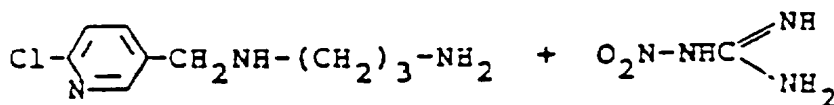
10

15

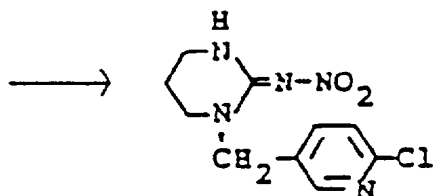


Wenn in dem Verfahren (d) beispielsweise N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethyldiamin und Nitroguanidin als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:

20



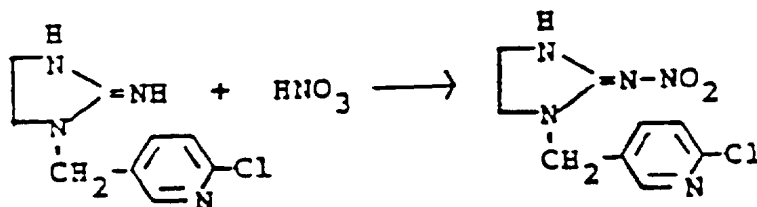
25



30

Wenn in dem Verfahren (e) beispielsweise 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin und rauchende Salpetersäure als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:

40



45

Wenn in dem Verfahren (f) beispielsweise 2-Nitromethylthiazolidin und 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:

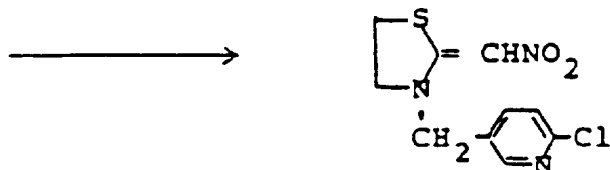
50

55

5



10



15

Die Formel (II) gibt eine allgemeine Definition der als Ausgangsstoffe in dem Verfahren (a) benötigten Verbindungen, wobei auf die im Vorstehenden angegebenen jeweiligen Bedeutungen von n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, Z und X¹ Bezug genommen wird.

In der Formel (II) haben n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, Z und X¹ vorzugsweise die bereits oben bezeichneten Bedeutungen.

Zu den erfindungsgemäß einsetzbaren Verbindungen der Formel (II) zählen sowohl bekannte als auch neue Verbindungen.

Die bekannten Beispiele sind bereits beschrieben in, beispielsweise, den JP-Patentanmeldungen 26 020/1984, 72 966/1984 und 132 943/1984, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, S. 282-286, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1974, No. 1, S. 122-123, Metody Poluch. Khim. Reaktivon Prep. No. 17, S. 172-173, Issled. Obl. Geterotsikl. Soedin. 1971, S. 39-44, der US-PS 4 018 931, Arch. Pharm. 1982, Vol. 315, S. 212-221, Metody Poluch. Khim. Reaktivon Prep. 1967, S. 133-134, und Zh. Obshch. Khim. 33, S. 1130-1135.

Als Beispiele seien die folgenden Verbindungen erwähnt:

- N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-[1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethyl]-2-aminoethanethiol,
- N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2,6-Difluoro-4-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
- N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(3-Pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(3-Pyridylmethyl)-2-aminopropanthiol,
- N-(4-Pyridylmethyl)-2-aminoethanethiol,
- N-(4-Pyridylmethyl)-2-aminopropanthiol,

- N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Ethyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 5 N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)-2-aminopropanthiol,
 N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Chloro-3-methyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 10 N-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Nitro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Nitro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 15 N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Phenyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Benzyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Phenoxy-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 20 N-(2-Trichloromethyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-(2-Ethoxyethyl)-5-(pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Methoxymethyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Difluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 25 N-(2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-(pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Chlorodifluoromethylthio-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol,
 N-(2-Trifluoromethylthio-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(2-Difluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol,
 N-(4-Pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 30 N-(2-Methyl-4-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Methyl-6-oxo-1 H,6H-dihydropyrimidin-4-ylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(5-Pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Methyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Dimethylamino-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 35 N-(2-Dimethylamino-5-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(2,4,6-Trichloro-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(4-Pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(1-(Pyrazinyl)ethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
 40 N-(3-Pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Chloro-4-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(4-Chloro-6-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(4-Methyl-6-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 45 N-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(2-Isopropyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Chlorodifluoromethyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 50 N-(2-Bromodifluoromethyl-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Methoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Difluoromethoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethoxy-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyrimidinylmethyl)trimethylendiamin,
 55 N-(2-Methylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Ethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Difluoroethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethylthio-5-pyrimidinylmethyl)ethylendiamin,

- N-[2-(2,2,2-Trifluoroethylthio)-5-pyrimidinylmethyl]ethylendiamin,
 N-(2-Nitro-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Cyano-5-pyrazinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
 5 N-(2-Trifluoromethyl-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3-Fluoro-6-pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3-Methyl-6-pyridazinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(4-Pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3-Chloro-6-pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
 10 N-(4-Pyridazinylmethyl)trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethyl-6-pyridazinylmethyl)ethylendiamin,
 N-(1,3,5-Triazin-2-ylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3-Chloro-1,2,4-Triazin-6-ylmethyl)ethylendiamin,
 N-(3,5-Dichloro-1,2,4-Triazin-6-ylmethyl)ethylendiamin,
 15 N-(3-Chloro-1,2,4,5-Tetrazin-6-ylmethyl)ethylendiamin,
 N-(4-Imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Methyl-5-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-2-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 20 N-(5-Methyl-3-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Isioxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Isioxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 25 N-(3-Chloro-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Isotiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 30 N-[1-(1-Methyl-4-pyrazolyl)ethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Ethyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Isopropyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Allyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-tert-Butyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 35 N-[1-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyrazolylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-5-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-2-methyl-5-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,3,5-Trimethyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 40 N-(4-Methyl-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Thiazolylmethyl)ethylendiamin oder trimethylendiamin,
 N-(5-Thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 45 N-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Bromo-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,4-Dichloro-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 50 N-(1-Methyl-2-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,4-Triazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,5-Thiadiazol-4-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,3-Thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 55 N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-2-oxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-2-oxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,

- N-(1-Ethyl-2-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Methyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,5-Dimethyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 5 N-(5-Chloro-1-methyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-5-nitro-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Cyano-1-methyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-5-trifluoromethyl-3-pyrrolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 10 N-(4-Isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Ethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Isopropyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Fluoro-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Bromo-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 15 N-(3-Hydroxy-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Nitro-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Cyano-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Difluoromethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloromethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 20 N-(3-Methoxymethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Isopropoxymethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trichloromethyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methoxy-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethoxy-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 25 N-(2,5-Dimethyl-4-isoxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Isothiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Isothiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[1-(4-Pyrazolyl)ethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 30 N-(1-Methyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-5-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Propyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[1-(2,2,2-Trifluoroethyl)-3-pyrazolylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Chloro-1-ethyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 35 N-(5-Chloro-1-isopropyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Trifluoromethyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-5-trifluoromethyl-3-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 40 N-(4-Oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-4-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 45 N-(2-Trifluoromethyl-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylthio-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethoxy-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,4-Dimethyl-5-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Ethoxycarbonyl-2-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 50 N-(2-Methyl-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Ethyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Isopropyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Methyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 55 N-(2-Fluoro-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)ethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Nitro-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Nitro-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,

- N-(2-Cyano-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Cyano-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylthio-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Mercapto-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 5 N-(2-Methylthio-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Difluoromethylthio-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethylthio-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chlorodifluoromethylthio-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(2,2,2-Trifluoroethylthio)-5-thiazolylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 10 N-(2-Thiocyanato-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Amino-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Acetamino-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methoxy-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methoxy-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 15 N-(2-Trifluoromethoxy-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Difluoromethoxy-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloromethyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Difluoromethyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 20 N-[2-(1,1,2,2-Tetrafluoroethylthio)-5-thiazolylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Cyclopropyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-5-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-4-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 25 N-(2-Chloro-4-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Nitro-2-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Trifluoromethylthio-2-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2-Dimethyl-4-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Methyl-2-trifluoromethylthio-4-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 30 N-(1-Methyl-1,2,3-triazol-4-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,4-Oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,3,4-Oxadiazol-2-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 35 N-(1,2,3-Oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 40 N-(1,2,4-Thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,3-Thiadiazol-4-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 45 N-(2-Methyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-1,2,5-thiadiazol-4-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 50 N-(1-Methyl-3-pyrrolidinylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(Thiazolidin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Formyl-thiazolidin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Acetyl-thiazolidin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Isoxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 55 N-(3-Methyl-2-isoxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Trifluoromethyl-2-isoxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[3-(2,2,2-Trifluoroethyl)-2-isoxazolin-5-ylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,4-Dimethyl-2-isoxazolin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,

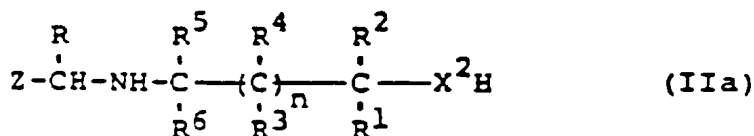
- N-(2-Methyl-2-thiazolin-4-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Oxazolidinon-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-2-oxo-1,3-oxazolan-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylamino-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 5 N-(2-Trifluoroacetamido-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Methyl-2-thiooxo-thiazolidin-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Carboxy-2-oxazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Dimethylamino-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 10 N-(1-Phenyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Benzyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Phenyl-4-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(1-Benzyl-2-imidazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylsulfinyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 15 N-(2-Methylsulfonyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylthio-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-5-ylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Dimethylamino-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Methylaminocarbonyl-2-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 20 N-(5-Dimethylaminocarbonyl-2-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 25 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Nitro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Amino-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Acetamido-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 30 N-(2-Dimethylamino-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Ethoxycarbonyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Acetyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-3-methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Difluoromethyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 35 N-(5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Bromodifluoromethyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chlorodifluoromethyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(Trichloromethyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 40 N-[2-(2-Chloroethyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(2-Fluoroethyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Difluoroethoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 45 N-[2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(Trifluoromethylthio)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Formyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chlorodifluoromethylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 50 N-(5-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(6-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Ethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Butyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 55 N-(4,6-Dimethyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3,5-Dichloro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Fluoro-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin.

- N-(6-Bromo-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 oder N-(6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 5 N-(2-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Chloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Bromo-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(5-Fluoro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 10 N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,4-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,6-Dichloro-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,4-Dibromo-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 15 N-(2,4-Difluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methoxy-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Ethoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Isopropoxy-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 20 N-(2-Methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Ethylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 25 N-(4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Allyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Propargyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 30 N-(2,3-Dichloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-[2-(1-Propenyl)-5-pyridylmethyl]ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,6-Dichloro-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 35 N-(2-Methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 oder N-(2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,6-Dimethyl-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Bromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2,6-Dibromo-4-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 40 N-(3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 2-Amino-1-(4-pyridylmethylamino)propan,
 45 2-Amino-2-methyl-(3-pyridylmethylamino)propan,
 N-(4-Pyridylmethyl)-2,2-dimethyltrimethylendiamin,
 2-Amino-1-(2-chloro-5-pyridylmethylamino)propan,
 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-methyltrimethylendiamin,
 N-(3-Pyridylmethyl)-N'-methylethylendiamin,
 50 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-methylethylendiamin oder -trimethylendiamin,
 N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-N'-isopropylethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-benzylethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(3-pyridylmethyl)ethylendiamin,
 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylendiamin,
 55 2-Methyl-2-(2-methyl-5-pyridylmethylamino)ethanthiol,
 1-Methyl-2-(2-chloro-5-pyridylmethylamino)ethanthiol,
 2-(4-Pyridylmethylamino)ethanol,
 2-(3-Pyridylmethylamino)ethanol.

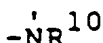
- 3-(2-Methyl-3-pyridylmethyl)propanol,
 2-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethanol,
 2-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethanol,
 2-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)propanol,
 5 N-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2,2-dimethyltrimethylenediamin,
 N-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylenediamin oder -trimethylenediamin,
 2-(3-Methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanthiol,
 3-(1-Isopropyl-4-pyrazolylmethylamino)propanthiol,
 2-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethylamino)ethanthiol,
 10 2-(2-Trifluoromethyl-5-thiazolylmethylamino)ethanthiol,
 2-(3-Methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanol,
 2-(4-Isothiazolylmethylamino)ethanol,
 2-(5-Oxazolylmethylamino)ethanol,
 2-(3-Trifluoromethyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanol,
 15 2-(5-Pyrimidinylmethylamino)ethanthiol,
 2-(3-Trifluoromethyl-6-pyridazinylmethylamino)ethanthiol,
 2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethylamino)ethanthiol,
 2-(3-Pyrazinylmethylamino)ethanol,
 2-(3-Chloro-6-pyridazinylmethylamino)ethanol,
 20 2-Amino-1-(2-pyrazinylmethyl)aminopropan,
 N-(5-Pyrimidinylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)ethylenediamin und
 N-(3-Chloro-6-pyridazinylmethyl)-N'-methylethylenediamin.

Wie bereits oben angegeben wurde, umfaßt die Formel (II) neue Verbindungen.

In dem Fall der unter die Formel (II) fallenden Verbindungen der folgenden Formel (IIa)

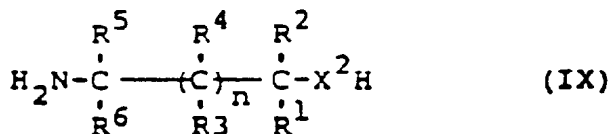


in der n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben und X² ein Sauerstoff-Atom oder



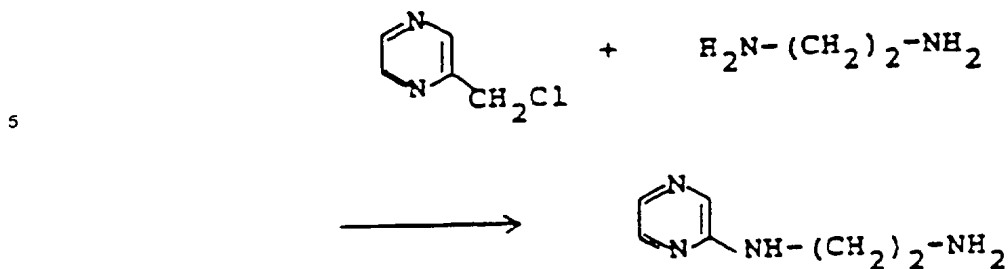
bezeichnet, worin R¹⁰ die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen hat, können die Verbindungen der Formel (IIa) erhalten werden, wenn

(g) die Verbindungen der oben angegebenen Formel (VIII) mit den Verbindungen der Formel (IX)

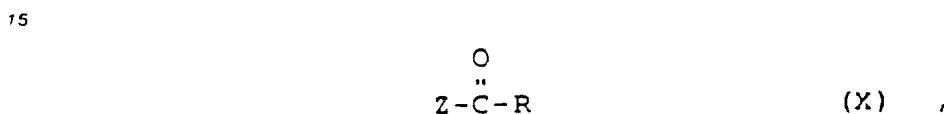


in der n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und X² die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt werden, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren.

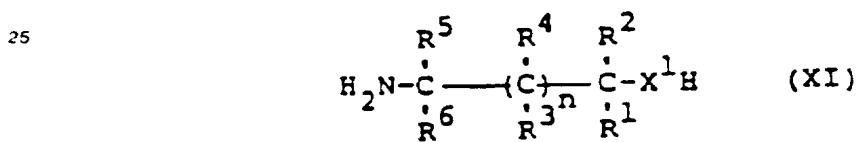
Wenn in dem Verfahren (g) beispielsweise Pyrazinylmethylchlorid und Ethylenediamin als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:



Die Verbindungen der Formel (II) können erhalten werden, wenn
(h) die Verbindungen der Formel (X)

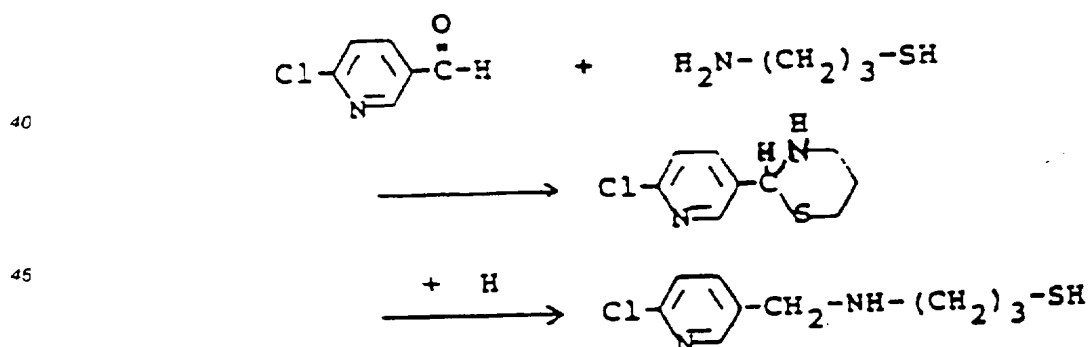


20 in der Z und R die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel (XI)

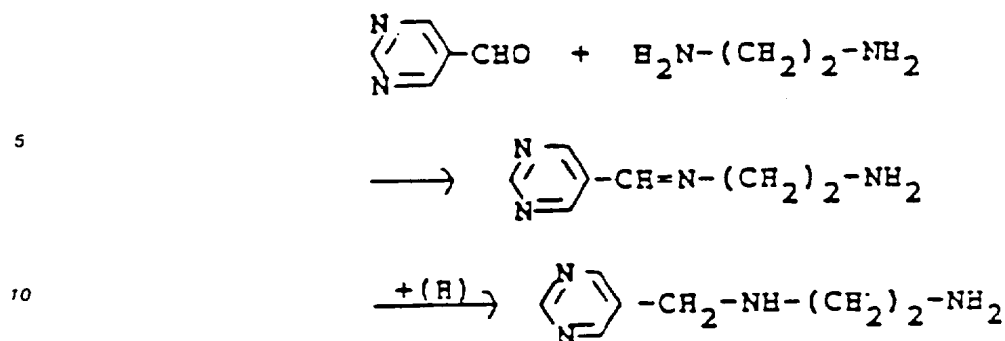


30 in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und X^1 die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt werden und die entstandenen Produkte reduziert werden, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel.

35 Wenn in dem Verfahren (h) beispielsweise 6-Chloronicotinaldehyd und 3-Aminopropanthiol als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:



50 Wenn andererseits in dem Verfahren (h) beispielsweise 5-Pyrimidincarbaldehyd und Ethylendiamin als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, läßt sich der Reaktionsverlauf durch die folgende Gleichung darstellen:



Die Verbindungen der Formel (VIII) in dem Verfahren (g), für die im Folgenden noch Beispiele genannt werden, sind die gleichen wie die Ausgangsstoffe in dem vorstehend erwähnten Verfahren (f).

Die Verbindungen der Formel (IX), die sowohl bekannte als auch neue Verbindungen umfassen, können leicht mittels bekannter Verfahren hergestellt werden.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel (IX) seien

Ethylendiamin und

20 Trimethyldiamin

erwähnt (siehe die DE-OS 2 732 660 und die FR-PS 1 499 785). Weiter zu erwähnen sind auch

2-Aminoethanol und

3-Aminopropanol,

die wohlbekannte Verbindungen in der organischen Chemie sind.

25 Außerdem zählen auch N-Benzylethylendiamin oder -trimethyldiamin (siehe die JP-OS 78 971/1985 und die DE-OSen 2 514 402 und 2 732 660 sowie die JP-Patentanmeldung 68 551/1985) und N-substituierte Alkylethylendiamine oder -trimethyldiamine, die Ethylendiaminen oder Trimethyldiaminen in der vorstehenden Formel (II) entsprechen, zu Beispielen für Verbindungen der Formel (IX).

30 In dem Verfahren (g) können die gewünschten Verbindungen der Formel (II) leicht durch Umsetzung der Verbindungen der Formel (VII) mit den Verbindungen der Formel (IX) in inerten Lösungsmitteln erhalten werden, wie das durch das Verfahren (a) veranschaulicht wird, das hiernach noch ausführlich beschrieben wird.

Das Verfahren (g) kann in einfacher Weise durchgeführt werden, indem man mehr als 1 mol, beispielsweise etwa 5 mol, der Verbindungen der Formel (IX) auf 1 mol der Verbindungen der Formel (VIII) bei einer Reaktionstemperatur in dem Bereich von beispielsweise 0°C bis 50°C zur Einwirkung bringt.

Die als Ausgangsstoffe in dem Verfahren (h) eingesetzten Verbindungen der Formel (X) umfassen größtenteils bekannte Verbindungen. Als Beispiele hierfür seien genannt:

6-Chloronicotinaldehyd,

6-Bromonicotinaldehyd,

40 6-Fluoronicotinaldehyd,

5-Acetyl-2-chloropyridin,

5,6-Dichloronicotinaldehyd,

5-Chloro-6-fluoronicotinaldehyd,

2-Chloro-4-pyridylcarbaldehyd,

45 3-Chloro-2-pyridincarbaldehyd,

3,5-Dichloro-2-pyridincarbaldehyd,

5-Fluoro-2-pyridincarbaldehyd,

6-Bromo-2-pyridincarbaldehyd,

2-Chloronicotinaldehyd,

50 5-Chloronicotinaldehyd,

5-Bromonicotinaldehyd,

5-Fluoronicotinaldehyd,

5-Acetyl-2-fluoropyridin,

4,6-Dichloronicotinaldehyd,

55 4,6-Dibromonicotinaldehyd,

2,6-Difluoro-4-pyridincarbaldehyd,

2-Fluoro-4-pyridincarbaldehyd,

2,6-Dibromo-4-pyridincarbaldehyd,

- 5-Bromo-6-fluoronicotinaldehyd,
- 6-Chloro-5-fluoronicotinaldehyd,
- Nicotinaldehyd,
- 4-Pyridincarbalddehyd,
- 5 6-Methylnicotinaldehyd,
- 6-Ethylnicotinaldehyd,
- 6-Allylnicotinaldehyd,
- 6-Propargylnicotinaldehyd,
- 6-Methoxynicotinaldehyd,
- 10 6-Methylthionicotinaldehyd,
- 6-Methylsulfonylnicotinaldehyd,
- 6-Chloro-4-methylnicotinaldehyd,
- 3-Acetylpyridin,
- 6-Nitronicotinaldehyd,
- 15 6-Cyanonicotinaldehyd,
- 6-Methylsulfinylnicotinaldehyd,
- 6-Phenylnicotinaldehyd,
- 6-Benzylnicotinaldehyd,
- 6-Phenoxynicotinaldehyd,
- 20 6-(2-Ethoxyethyl)nicotinaldehyd,
- 6-Trichloromethylnicotinaldehyd,
- 6-Methoxymethylnicotinaldehyd,
- 6-Difluoromethoxynicotinaldehyd,
- 6-Trifluoromethoxynicotinaldehyd,
- 25 6-(2,2,2-Trifluoroethoxy)nicotinaldehyd,
- 6-Chlorodifluoromethylthionicotinaldehyd,
- 6-Trifluoromethylthionicotinaldehyd,
- 6-Difluoromethylthionicotinaldehyd,
- 6-Trifluoromethylsulfonylnicotinaldehyd,
- 30 6-Trifluoromethylsulfinylnicotinaldehyd,
- 4-Pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Methyl-4-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Methyl-6-oxo-1H,6H-dihydropyrimidin-4-carbalddehyd,
- 5-Pyrimidincarbalddehyd,
- 35 2-Methyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Dimethylamino-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2,4,6-Trichloro-5-pyrimidincarbalddehyd,
- Pyrazylcarbalddehyd,
- Acetylpyrazin,
- 40 2-Methyl-5-pyrazincarbalddehyd,
- 3-Pyridazincarbalddehyd,
- 2-Chloro-4-pyrimidincarbalddehyd,
- 4-Chloro-6-pyrimidincarbalddehyd,
- 4-Methyl-6-pyrimidincarbalddehyd,
- 45 2-Fluoro-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 5-Acetyl-2-fluoropyrimidin,
- 2-Chloro-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Isopropyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Chlorodifluoromethyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 50 2-Trifluoromethyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Bromodifluoromethyl-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Methoxy-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Difluoromethoxy-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Trifluoromethoxy-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 55 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Methylthio-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Ethylthio-5-pyrimidincarbalddehyd,
- 2-Difluoroethylthio-5-pyrimidincarbalddehyd,

2-Trifluoromethylthio-5-pyrimidincarbaldehyd,
 2-Nitro-5-pyrazincarbaldehyd,
 2-Cyano-5-pyrazincarbaldehyd,
 2-Chloro-5-pyrazincarbaldehyd.

- 5 2-Trifluoromethyl-5-pyrazincarbaldehyd,
 3-Fluoro-6-pyridazincarbaldehyd,
 3-Methyl-6-pyridazincarbaldehyd,
 4-Pyridazincarbaldehyd,
 3-Chloro-6-pyridazincarbaldehyd,
 10 3-Trifluoromethyl-6-pyridazincarbaldehyd,
 1,3,5-Triazin-2-carbaldehyd,
 3-Chloro-1,2,4-triazin-6-carbaldehyd,
 3,5-Dichloro-1,2,4-triazin-6-carbaldehyd und
 3-Chloro-1,2,4,5-tetrazin-6-carbaldehyd.

- 15 Die Verbindungen der Formel (X) können nach verschiedenen herkömmlichen Verfahrensweisen hergestellt werden. Diese werden speziell weiter unter beschrieben.

- Beispielsweise können die Pyridincarbaldehyde der Formel (X) dadurch hergestellt werden, daß die entsprechenden Vinylpyridine in einer Ozonolyse-Reaktion umgesetzt werden (siehe J. Org. Chem. 26, 4912-4914), und gemäß der GB-PS 2 002 368 kann 6-Chloronicotinaldehyd aus 2-Chloro-5-pyridylcarbonitril
 20 gewonnen werden.

Überdies können die Verbindungen der Formel (X) allgemein ohne Schwierigkeiten gemäß herkömmlicher Verfahren durch Reduktion der entsprechenden Carbonsäuren oder ihrer Ester oder mit Hilfe der Vilsmeier-Reaktion hergestellt werden.

- Beispielsweise können Pyridincarbaldehyde auch durch Reduktion der entsprechenden Pyridincarbon-
 25 säuren und ihrer Ester hergestellt werden (siehe Org. React., Vol. 8, 218-257).

- Die Verbindungen der Formel (X) können auch direkt durch Ring-Bildung hergestellt werden. Beispielsweise wird im Hinblick auf 4-Pyrimidincarbaldehyd das entsprechende 2-Methylthio-4-methyl-6-pyrimidincarbaldehyd-acetyl durch Umsetzung von Diethoxyacetylaceton mit S-Methylisothioharnstoff erhalten. Nachfolgende Reduktion und Behandlung mit Salzsäure liefert 4-Methyl-6-pyrimidincarbaldehyd. Die
 30 Verwendung von Diethoxyacetylaceton-Derivaten kann zur Synthese ähnlicher Verbindungen wie 4-Pyrimidincarbaldehyd, 2-Methyl-4-pyrimidincarbaldehyd und 2-Trifluoromethyl-4-pyrimidincarbaldehyd (beschrieben in Chem. Ber. 97, S. 3407-3417) führen. Es gibt für die Synthese von 5-Pyrimidincarbaldehyden viele bekannte Verfahren auf dem Gebiet der organischen Chemie.

- Beispielsweise läßt sich 5-Pyrimidincarbaldehyd dadurch synthetisieren, daß man eine Formyl-Gruppe
 35 durch Vilsmeier-Reaktion in die 5-Stellung von 4-Hydroxy-6-oxodihydropyrimidin einführt, das Produkt zu 4,6-Dichloro-5-formylpyrimidin halogeniert und die erhaltene Verbindung enthalogeniert (Liebigs Ann. Chem. 766, S. 73-83; und Monatsh. Chem. 96, S. 1567-1572). Durch Anwendung dieser Reaktion können 5-Pyrimidincarbaldehyde mit anderen Substituenten in der 2-Stellung sind in der JP-OS 59 669/1984 beschrieben.

- 40 Beispielsweise werden 5-Pyrimidincarbaldehyde mit solchen Substituenten wie Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino in der 2-Stellung werden erhalten durch Reaktion von $\underline{\text{L}}^2$ -[[Dimethylamino)methylen]-propandiylden $\underline{\text{L}}^2$ /bis[[dimethylaminoperchlorat] (beschrieben in Collect. Czech. Chem. Comm. 30, S. 2125) mit geeigneten Amidin-Hydrochloriden.

- Was 5-Pyrimidincarbaldehyde mit Halogen in der 2-Stellung betrifft, so kann 2-Chloro-5-pyrimidincarbaldehyd
 45 beispielsweise durch Chlorieren von Ethyl-2-oxo-1,2-dihydro-5-pyrimidincarboxylat mit Phosphoroxidchlorid zu Ethyl-2-chloro-5-pyrimidincarboxylat (Chem. Pharm. Bull. 12, S. 804-808; ein ähnliches Beispiel findet sich in J. Org. Chem. 29, S. 1740-1743) und Reduzieren der erhaltenen Verbindung in üblicher Weise erhalten werden. Da das Chlor-Atom in der 2-Stellung Aktivität besitzt, kann es in andere Substituenten umgewandelt werden werden, beispielsweise in 2-Fluor mit Hilfe von Kaliumfluorid.

- 50 Was Pyridazincarbaldehyde betrifft, so sind 3- und 4-Pyridazincarbaldehyde auf Seite 213 der Monatsh. Chem., Band 108, und methylsubstituierte Pyridazincarbaldehyde in J. Heterocycl. Chem. 17, S. 1501, beschrieben.

Im übrigen werden die 5-gliedrigen Heterocyclus-carbaldehyde im einzelnen nachstehend beschrieben.

- Pyrrrolcarbaldehyde sind bekannte Verbindungen. 1-Methyl-2-pyrrrolcarbaldehyd kann aus 1-Methylpyrrrol
 55 durch Vilsmeier-Reaktion oder durch Methylieren von 2-Pyrrrolcarbaldehyd hergestellt werden (Beilstein, Band 21, I, Seite 279).

4-Isothiazolcarbaldehyd kann aus 4-Isothiazolylicarbonsäure synthetisiert werden (J. Medicin. Chem. 13, S. 1208-1212) synthetisiert werden, und 5-Isothiazolcarbaldehyd kann aus 5-Isothiazolyl-lithium synthetisiert

werden (J. Chem. Soc. 1964, S. 446-451).

5-Pyrazolcarbaldehyd und 3-Methyl-5-pyrazolcarbaldehyd können durch direkte Ring-Synthese hergestellt werden (Chem. Ber. 97, S. 3407-3417). Nach einem ähnlichen Verfahren kann 3-Trifluoromethyl-5-pyrazolcarbaldehyd synthetisiert werden.

5 Eine Formyl-Gruppe kann in die 4-Position eines N-Alkyl- oder N-Arylpyrazols mit Hilfe der Vilsmeier-Reaktion eingeführt werden. 4-Pyrazolcarbaldehyd kann erhalten werden durch Eliminieren des Benzyl-Restes aus N-Benzyl-4-pyrazolcarbaldehyd (J. Chem. Soc. 1957, S. 3314 und 3315).

4-Methyl-5-imidazolcarbaldehyd und 1-Methyl-5-imidazolcarbaldehyd sind bekannte Verbindungen (J. Pharm. Soc. Japan, 60, S. 184-188; J. Amer. Chem. Soc. 71, S. 2444-2448).

10 Viele substituierte Thiazolcarbaldehyde sind bekannt (JP-OS 206 370/1984; Chem. Abstr. 62, 7764d; Chem. Ber. 101, S. 3872). Beispielsweise läßt sich 2-Chlorothiazol-5-carbaldehyd durch Lithiierung mit Hilfe von Butyllithium und nachfolgende Formylierung synthetisieren. Substituierte 1,3,4-Thiadiazolcarbaldehyde sind ebenfalls bekannte Verbindungen (JP-OS 206 370/1984). 1,2,3-Thiadiazol-5-carbaldehyd ist ebenfalls eine bekannte Verbindung (GB-PS 1 113 705).

15 Die Verbindungen der Formel (XI) in dem Verfahren (h) schließen die Verbindungen der oben bezeichneten Formel (IX) ein.

Daneben werden 2-Aminoethanthiol und 3-Aminopropanthiol beispielhaft genannt (siehe J. Org. Chem. 27, 4712-4713), und auch die auf ihnen aufbauenden Aminoalkanthiole zählen zu diesen Beispielen.

20 Wenn beispielsweise X^3 ein Schwefel-Atom ist, kann das obige Verfahren (h) in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie sie in J. Org. Chem. 27, 2452-2457 und 4712-4713, beschrieben ist.

Bei der Durchführung des Verfahrens (c) können in dem ersten Schritt die Thiazolidine oder die Tetrahydrothiazine als Zwischenprodukte dadurch hergestellt werden, daß die Verbindungen der Formel (X) mit den Verbindungen der Formel (XI) in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie Benzol umgesetzt werden, und in dem nächsten Schritt können die Zwischenprodukte mit Hilfe eines Reduktionsmittels wie 25 Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Aluminiumborhydrid, Kaliumborhydrid etc. reduziert werden, wodurch die Verbindungen der Formel (IIb) hergestellt werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens (h) in der Praxis können die Thiazolidine oder die Tetrahydrothiazine als Zwischenprodukte nicht nur durch Abdestillieren des flüchtigen Materials nach der Reaktion des ersten Schrittes unter vermindertem Druck, beispielsweise bei 1,33 mbar (1 mmHg) bei 50°C bis 80°C 30 erhalten werden, sondern sie können auch unmittelbar ohne Isolierung der Reduktion unterworfen werden.

In dem Fall, in dem X^3



35 ist, kann gemäß dem Verfahren (h) die gewünschte Verbindung der Formel (IIb) dadurch erhalten werden, daß die Ausgangsstoffe in einem inerten Lösungsmittel (wie Benzol) unter Rückfluß erhitzt werden und danach die Reaktionsmischung in üblicher Weise unmittelbar ohne Abtrennung der Zwischenstufe der Schiff'schen Base oder des Imins reduziert wird, wie im einzelnen in einem weiter unten angegebenen 40 Arbeitsbeispiel gezeigt wird.

Bei der Durchführung des Verfahrens (h) wird vorzugsweise eine Menge von man mehr als 1 mol, beispielsweise etwa 5 mol, der Verbindungen der Formel (XI) auf 1 mol der Verbindungen der Formel (X) eingesetzt, und die Reaktion wird unter Atmosphärendruck bei einer Temperatur in dem Bereich von 45 gewöhnlich 0°C bis 100°C durchgeführt.

Daneben läßt sich als alternatives Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (II), in denen X^1 ein Schwefel-Atom ist, ein Verfahren anführen, bei dem die Verbindungen der Formel (II), in denen X^1 ein Sauerstoff-Atom ist, mit einem Halogenierungsmittel wie Thionylchlorid halogeniert werden und danach die erhaltenen Produkte mit Kaliumhydrogensulfid umgesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (III) in dem Verfahren (a) umfassen sowohl bekannte als auch neue 50 Verbindungen.

Als Beispiele für bekannte Verbindungen seien erwähnt (siehe z.B. Chem. Ber. 100, 591-604):

1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,

1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen,

1-Nitro-2,2-bis(benzylthio)ethylen und

55 2-Nitromethylen-1,3-dithiolan.

Die obigen Verbindungen können in üblicher Weise hergestellt werden, wobei Nitromethan mit Kohlenstoffdisulfid in Gegenwart einer Base umgesetzt wird und das erhaltene Produkt alkyliert wird.

Wenn in dem betreffenden Verfahren andere Nitroalkane an Stelle von Nitromethan eingesetzt werden,

können in einfacher Weise ähnliche, der Formel (III) entsprechende Verbindungen hergestellt werden.

Daneben können bei Einsatz acylsubstituierter Nitromethane an Stelle von Nitromethan in dem betreffenden Verfahren andere gewünschte Verbindungen der Formel (III) hergestellt werden.

Wenn beispielsweise Benzoylnitromethan eingesetzt wird, kann 1-Benzoyl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)äthylen, eine neue Verbindung, hergestellt werden, und wenn Acetylnitromethan eingesetzt wird, kann 1-Acetyl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)äthylen, eine neue Verbindung, hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (IV) in dem Verfahren (b) sind bekannte Verbindungen (siehe Chem. Abstr. 44, 1011f; JP-OS 137 473/1984). Als Beispiele seien erwähnt:

- 2,2-Dichloronitroäthylen,
- 1,2,2-Trichloronitroäthylen,
- 1-Fluoro-2,2-dichloronitroäthylen,
- 1-Methyl-2,2-dichloronitroäthylen,

Die Verbindungen der Formel (V) in dem Verfahren (c) sind bekannte Verbindungen (siehe J. Org. Chem. 25, 1312; ibid. 28, 1281-1283; Chem. Ber. 75B, 1323-1330; JP-OS 48 978/1985). Als Beispiele seien erwähnt:

- 2,2,2-Trichloro-1-nitroethan,
- 1,2,2,2-Tetrachloro-1-nitroethan,
- 2,2,2-Trifluoro-1-nitroethan.

Die Formel (VI) gibt eine allgemeine Definition der als Ausgangsstoffe in dem Verfahren (e) benötigten Verbindungen, wobei auf die im Vorstehenden angegebenen jeweiligen Bedeutungen von n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R und Z Bezug genommen wird.

In der Formel (VI) haben n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R und Z vorzugsweise die bereits oben bezeichneten Bedeutungen.

Zu den Verbindungen der Formel (VI) zählen sowohl bekannte als auch neue Verbindungen. Beispielsweise ist 2-Imino-3-(4-pyridylmethyl)thiazolidin in J. Med. Chem. 22, 237-247, offenbart.

Andere, der Formel (VI) entsprechende Verbindungen können in der gleichen Weise hergestellt werden, wie sie in der vorstehenden Literatustelle genannt ist.

Die Verbindungen der Formel (VI) können beispielsweise durch Reaktion der oben bezeichneten Verbindungen mit Cyanhalogeniden hergestellt werden.

Die Reaktion kann in einfacher Weise durch Vermischen der Reaktionspartner unter Rühren in inerten Lösungsmitteln bewerkstelligt werden, und die erhaltenen Produkte lassen sich in Form ihrer Hydrohalogenide erhalten.

Als spezielle Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) (in Form eines Hydrohalogenids) seien die folgenden Verbindungen erwähnt:

- Hydrobromide oder Hydrochloride von
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-iminotetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(3-Pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin,
- 1-(3-Pyridylmethyl)-2-iminotetrahydropyrimidin,
- 1-(2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin und
- 1-(2-Methoxy-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin.

Die Formel (VII) gibt eine allgemeine Definition der als Ausgangsstoffe in dem Verfahren (f) benötigten Verbindungen, wobei auf die im Vorstehenden angegebenen jeweiligen Bedeutungen von n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X und X Bezug genommen wird.

In der Formel (VII) haben n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, und Y vorzugsweise die bereits oben bezeichneten Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formel (VII) sind meistens bekannte Verbindungen.

Als Beispiele seien erwähnt:

- 2-Nitromethylenimidazolidin,
- 2-Nitromethylenetetrahydropyrimidin,
- 4,4-Dimethyl-2-nitromethylenimidazolidin,
- 3-Methyl-2-nitromethylenimidazolidin,
- 3-Allyl-2-nitromethylenimidazolidin,
- 3-Propargyl-2-nitromethylenimidazolidin,

- 3-(3-Chloroallyl)-2-nitromethylenimidazolidin,
 3-Acetyl-2-nitromethylenimidazolidin,
 3-Chloroacetyl-2-nitromethylenimidazolidin,
 3-Benzoyl-2-nitromethylenimidazolidin,
 5 3-p-Tosyl-2-nitromethylenimidazolidin,
 2-Nitromethylthiazolidin,
 2-Nitromethyltetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 2-Nitromethylen-5-methyl-thiazolidin,
 2-Nitromethylenoxazolidin,
 10 2-Nitromethylen-4-methyloxazolidin,
 2-Nitromethyltetrahydro-2H-1,3-oxazin,
 2-Nitromethylenpyrrolidin,
 2-Nitromethylenpiperidin,
 2-(1-Nitroethyliden)imidazolidin,
 15 2-(1-Nitro-2-fluoroethyliden)imidazolidin,
 2-(Phenylnitromethylen)imidazolidin,
 2-(1-Nitro-2,2,2-trifluoroethyliden)imidazolidin,
 Ethyl-nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
 n-Butyl-nitro(tetrahydropyrimidin-2-yliden)acetat,
 20 o-Tolyl-nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
 p-Chlorophenyl-nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
 p-Nitrophenyl-nitro(imidazolidin-2-yliden)acetat,
 2-(Methylthionitromethylen)imidazolidin,
 2-(Propylthionitromethylen)imidazolidin,
 25 2-[(4-Chlorophenylthio)nitromethylen]imidazolidin,
 2-(Acetyl nitromethylen)imidazolidin,
 2-(Dinitromethylen)imidazolidin,
 2-(Benzoylnitromethylen)imidazolidin,
 Ethyl-nitro(1-ethoxycarbonylimidazolidin-2-yliden)acetat,
 30 Phenyl-nitro(1-phenylthiocarbonylimidazolidin-2-yliden)acetat,
 2-(Phenylthionitromethylen)-1-phenylthioimidazolidin,
 2-(1-Nitroethyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 2-(1-Nitro-3-butyliden)thiazolidin,
 2-(1-Nitro-3-butyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 35 2-(1-Nitro-2-phenylethyliden)thiazolidin,
 2-(3-Acetyl-1-nitropropyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 2-(3-Cyano-1-nitropropyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 Methyl-4-nitro-4-(thiazolidin-2-yliden)butylat,
 2-(2-Ethylthio-1-nitroethyliden)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 40 2-(2-Dimethylamino-1-nitroethyliden)thiazolidin,
 Ethyl-nitro-(tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)acetat,
 Phenyl-nitro-(tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)acetat,
 2-Formyl nitromethylthiazolidin,
 2-Acetyl nitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 45 2-Benzoylnitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 2-Phenylthionitromethylen-tetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 Ethyl-nitro-(oxazolidin-2-yliden)acetat,
 Ethyl-nitro-(tetrahydro-2H-1,3-oxazin-2-yliden)acetat,
 3-Methyl-2-nitromethylenpyrrolidin,
 50 3-Fluoro-2-nitromethylenpiperidin,
 Methyl-nitro-(pyrrolidin-2-yliden)acetat,
 3-Methylthio-2-nitromethylenpiperidin,
 Ethyl-nitro-(thiazolidin-2-yliden)acetat,
 2-Nitroiminoimidazolidin,
 55 4,4-Dimethyl-2-nitroiminoimidazolidin,
 2-Nitroiminotetrahydropyrimidin,
 3-Methyl-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-Isopropyl-2-nitroiminoimidazolidin,

- 3-(2-Ethoxyethyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-Ethoxycarbonyl-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-Phenylthio-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-Formyl-2-nitroiminoimidazolidin,
 5 3-Acetyl-2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
 3-(2-Bromo-3,3-dimethylbutyryl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(2-Trifluoromethylbenzoyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(2,4-Dichloro-3-methylbenzoyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(4-Methoxybenzoyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 10 3-(3-Chloropropylsulfonyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(2-Difluoromethoxybenzoyl)-2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
 3-Phenoxycarbonyl-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(2-Formyl)-2-nitroiminotetrahydropyrimidin,
 3-(2-Methylthiazol-5-ylcarbonyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 15 3-(Diethoxyphosphono)-2-nitroiminoimidazolidin,
 3-(5-Nitro-2-methylbenzolsulfonyl)-2-nitroiminoimidazolidin,
 2-Nitroiminothiazolidin,
 2-Nitroiminotetrahydro-2H-1,3-thiazin,
 2-Nitroiminooxazolidin,
 20 4-Methyl-2-nitroiminooxazolidin,
 2-Nitroiminopyrrolidin,
 2-Nitroiminopiperidin,
 3-Methyl-2-nitroiminopyrrolidin und
 2-Nitroiminotetrahydro-2H-1,3-oxazin.
 25 2-Nitromethylen-imidazolidine (oder -tetrahydropyrimidine) der vorstehend bezeichneten Formel (VII)
 sind bekannte Verbindungen (siehe, beispielsweise, Chem. Ber. 100, 591-604; die BE-A- 821 281 und die
 US-A- 3 971 774).
- Daneben können N-Acyl-Derivate von 2-Nitromethylenimidazolidinen (oder -tetrahydropyrimidinen) mit-
 tels bekannter Verfahren hergestellt werden (siehe die JP-A- 67 473/1985 und JP-A- 61 575/1985).
- 30 Darüber hinaus können Verbindungen der Formel (VII), in denen neben einer Nitro-Gruppe eine andere
 Gruppe an die Methylen-Gruppe von 2-Nitromethylen-imidazolidinen (oder -tetrahydropyrimidinen) gebun-
 den ist, mittels bekannter Verfahren hergestellt werden, die in den US-A- 3 996 372, US-A- 4 002 765, US-
 A- 4 042 696, US-A- 4 052 411, US-A- 053 619, US-A- 4 053 622 und US-A- 4 053 623, der JP-A- 151
 727/1977 und der BE-A- 821 282 beschrieben sind.
- 35 2-Nitromethylen-thiazolidine (oder -tetrahydro-2H-1,3-thiazine) sind ebenfalls größtenteils bekannte Ver-
 bindungen, die leicht hergestellt werden können, beispielsweise durch Reaktion von Aminoalkanthiolen mit
 Verbindungen der oben angegebenen Formel (III), die durch diejenigen der obigen Formel (IV) oder Formel
 (V) ersetzt sein können.
- Darüber hinaus kann die 2-Position der 2-Nitromethylen-thiazolidine (oder -tetrahydro-2H-1,3-thiazine)
 40 mittels verschiedener bekannter Verfahren substituiert werden, wodurch gewünschte Ausgangsstoffe der
 Formel (VII) erhalten werden (siehe die US-A- 3 962 234, US-A- 4 022 775, US-A- 4 024 254, US-A- 4 044
 128, US-A- 4 045 434 und US-A- 4 076 813 sowie die JP-A- 151 882/1975).
- 2-Nitromethylen-oxazolidine (oder -tetrahydro-2H-1,3-oxazine) sind ebenfalls größtenteils bekannte Ver-
 bindungen, die leicht hergestellt werden können, beispielsweise durch Reaktion von Aminoalkanolen mit
 45 Verbindungen der oben angegebenen Formel (III), die durch diejenigen der obigen Formel (IV) oder Formel
 (V) ersetzt sein können [siehe Adv. Pestic. Sci., Plenary Lect. Symp. Pap. Int. Congr. Pestic. Chem. 4-th,
 1978, 206-217 (referiert in Chem. Abstr. 91, 103 654), die US-A- 3 907 790 sowie die JP-A- 151 882/1975
 und JP-A- 151 727/1977].
- 2-Nitromethylen-pyrrolidine (oder -piperidine) sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die beispielsweise
 50 durch Umsetzung von 2-Methoxypyrrolin-1 mit Nitroalkanen hergestellt werden können (siehe die NL-A- 7
 306 020 und NL-A- 7 306 145).
- 2-Nitroimino-Derivate der Formel (VII) sind ebenfalls bekannte Verbindungen.
 Beispielsweise sind 2-Nitroiminooxazolidine in J. Amer. Chem. Soc. 73, 2213-2216, beschrieben.
 2-Nitroiminoimidazolidine, 2-Nitroiminotetrahydropyrimidine und deren N-Acetyl-Derivate sind in J.
 55 Amer. Chem. Soc. 73, 2201-2205, und in der GB-A 2 055 796 beschrieben.
- N-Acyl-Derivate, ausschließlich der N-Acetyl-Derivate, N-Sulfinyl-Derivate, N-Sulfonyl-Derivate und N-
 Phosphono-Derivate sind neue Verbindungen, die in der gleichen Weise hergestellt werden können, wie in
 der GB-PS 2 055 796 beschrieben ist.

2-Nitroimino-thiazolidine (oder -tetrahydro-2H-1,3-thiazine) und 2-Nitroimino-pyrrolidine (oder -piperidine), die durch Umsetzung von Nitroguanidin mit den Diaminen, den Aminoalkanolen oder den Aminoalkanthiolen oder durch Reaktion der 2-Imino-Verbindung mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure hergestellt werden können, werden ebenfalls in der oben genannten GB-PS beschrieben.

5 Die Formel (VIII) gibt eine allgemeine Definition der als Ausgangsstoffe in dem Verfahren (f) benötigten Verbindungen, wobei auf die im Vorstehenden angegebenen jeweiligen Z und R Bezug genommen wird.

In der Formel (VIII) haben Z und R vorzugsweise die bereits oben bezeichneten Bedeutungen.

Die gemäß der vorliegenden Erfindungen einsetzbaren Verbindungen der Formel (VIII) umfassen bekannte Verbindungen, die beispielsweise bereits in J. Org. Chem. 34, 3547; J. Medicin. Chem. 14, 211-
10 213 und 557-558 (1971); der US-A- 4 332 944 und in J. Heterocycl. Chem. 1979, 16, 333-337, offenbart sind.

Als Beispiele seien erwähnt:

- 3-Picolylochlorid,
- 1-(3-Pyridyl)ethylchlorid,
- 15 4-Picolylochlorid,
- 5-Chloro-2-pyridylmethylchlorid,
- 2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,
- 1-(2-Chloro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- 20 2-Nitro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Cyano-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Amino-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Acetamido-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Dimethylamino-5-pyridylmethylchlorid,
- 25 2-Ethoxycarbonyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Acetyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Chloro-3-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Difluoromethyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 30 2-Chlorodifluoromethyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Trichloromethyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2-Chloroethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2-Fluoroethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
- 35 2-Difluoroethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Trifluoroethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(Trifluoromethylthio)-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Formyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 40 2-Chlorodifluoromethylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 5-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 6-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 4-Methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 45 5-Ethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 5-Butyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 4,6-Dimethyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 3-Chloro-2-pyridylmethylchlorid,
- 3,5-Dichloro-2-pyridylmethylchlorid,
- 50 5-Fluoro-2-pyridylmethylchlorid,
- 6-Bromo-2-pyridylmethylchlorid,
- 6-Chloro-4-methyl-2-pyridylmethylchlorid,
- 5-Methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 55 2-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- 5-Chloro-3-pyridylmethylchlorid,
- 5-Bromo-3-pyridylmethylchlorid,
- 2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,

- 5-Fluoro-3-pyridylmethylchlorid,
- 2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 1-(2-Fluoro-5-pyridyl)ethylchlorid,
- 2-Chloro-6-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- 5 2,4-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2,6-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2,4-Dibromo-5-pyridylmethylchlorid,
- 2,4-Difluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methoxy-3-pyridylmethylchlorid,
- 10 2-Methoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Ethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Isopropoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methylthio-3-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 15 4-Methyl-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Ethylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methylsulfinyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methylsulfonyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 4-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 20 6-Chloro-2-methyl-3-pyridylmethylchlorid,
- 2-Chloro-4-methyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Allyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Propargyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2,3-Dichloro-5-pyridylmethylchlorid,
- 25 2-Chloro-4-pyridylmethylchlorid,
- 2-Fluoro-4-pyridylmethylchlorid,
- 2,6-Dichloro-4-pyridylmethylchlorid,
- 2,6-Difluoro-4-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methyl-4-pyridylmethylchlorid,
- 30 1-(2-Chloro-4-pyridyl)ethylchlorid,
- 2-Chloro-6-methyl-4-pyridylmethylchlorid,
- 2,6-Dimethyl-4-pyridylmethylchlorid,
- 2-Bromo-4-pyridylmethylchlorid,
- 2,6-Dibromo-4-pyridylmethylchlorid,
- 35 3-Chloro-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 3-Bromo-2-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Chloro-3-fluoro-5-pyridylmethylchlorid,
- 3-Chloro-2-methylthio-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Ethyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 40 2-Phenyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Benzyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Phenoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2-Ethoxyethyl)-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-Methoxymethyl-5-pyridylmethylchlorid,
- 45 2-Difluoromethoxy-5-pyridylmethylchlorid,
- 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethylchlorid,
- 4-Imidazolylmethylchlorid,
- 4-Methyl-5-imidazolylmethylchlorid,
- 2-Pyrrolylmethylchlorid,
- 50 1-Methyl-2-pyrrolylmethylchlorid,
- 5-Methyl-3-isoxazolylmethylchlorid,
- 5-Isioxazolylmethylchlorid,
- 4-Isioxazolylmethylchlorid,
- 3-Methyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
- 55 3-Trifluoromethyl-5-isoxazolylmethylchlorid,
- 3-Chloro-5-isoxazolylmethylchlorid,
- 5-Isotiazolylmethylchlorid,
- 5-Pyrazolylmethylchlorid,

- 4-Pyrazolymethylchlorid,
 1-Methyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 1-(1-Methyl-4-pyrazolyl)ethylchlorid,
 1-Ethyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 5 1-Isopropyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 1-Allyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 1-tert-Butyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 1-(2,2,2-Trifluoroethyl)-5-pyrazolymethylchlorid,
 3-Methyl-5-pyrazolymethylchlorid,
 10 3-Chloro-2-methyl-5-pyrazolymethylchlorid,
 2,3,5-Trimethyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 5-Oxazolymethylchlorid,
 4-Methyl-5-oxazolymethylchlorid,
 2-Trifluoromethyl-5-thiazolymethylchlorid,
 15 2-Bromo-5-thiazolymethylchlorid,
 2,4-Dichloro-5-thiazolymethylchlorid,
 4-Imidazolymethylchlorid,
 1-Methyl-2-imidazolymethylchlorid,
 1,2,4-Triazol-5-ylmethylchlorid,
 20 1-Methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,
 1,2,5-Thiadiazol-4-ylmethylchlorid,
 1,2,3-Thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-Methyl-2-oxazolin-5-ylmethylchlorid,
 25 2-Trifluoromethyl-2-oxazolin-5-ylmethylchlorid,
 3-Pyrrolylmethylchlorid,
 1-Ethyl-2-pyrrolylmethylchlorid,
 1-Methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
 5-Methyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
 30 1,5-Dimethyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
 1-Methyl-5-nitro-3-pyrrolylmethylchlorid,
 1-Methyl-5-trifluoromethyl-3-pyrrolylmethylchlorid,
 3-Isoxazolymethylchlorid,
 4-Isoxazolymethylchlorid,
 35 3-Ethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Isopropyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Fluoro-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Bromo-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Hydroxy-5-isoxazolymethylchlorid,
 40 3-Nitro-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Cyano-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Difluoromethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Chlorodifluoromethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Methoxymethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 45 3-Isopropoxymethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Trichloromethyl-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Methoxy-5-isoxazolymethylchlorid,
 3-Trifluoromethoxy-5-isoxazolymethylchlorid,
 2,5-Dimethyl-4-isoxazolymethylchlorid,
 50 3-Isothiazolymethylchlorid,
 4-Isothiazolymethylchlorid,
 3-Pyrazolymethylchlorid,
 1-(4-Pyrazolyl)ethylchlorid,
 1-Methyl-3-pyrazolymethylchlorid,
 55 1-Methyl-5-pyrazolymethylchlorid,
 1-Propyl-4-pyrazolymethylchlorid,
 1-(2,2,2-Trifluoroethyl)-3-pyrazolymethylchlorid,
 5-Chloro-1-ethyl-3-pyrazolymethylchlorid,

- 5-Chloro-1-isopropyl-3-pyrazolymethylchlorid,
- 3-Chloro-1-methyl-5-pyrazolymethylchlorid,
- 5-Trifluoromethyl-3-pyrazolymethylchlorid,
- 1-Methyl-5-trifluoromethyl-3-pyrazolymethylchlorid,
- 5 1-Methyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazolymethylchlorid,
- 4-Oxazolymethylchlorid,
- 2-Methyl-4-oxazolymethylchlorid,
- 2-Methyl-5-oxazolymethylchlorid,
- 2-Fluoro-5-oxazolymethylchlorid,
- 10 2-Chloro-5-oxazolymethylchlorid,
- 2-Trifluoromethyl-5-oxazolymethylchlorid,
- 2-Methylthio-5-oxazolymethylchlorid,
- 2-Trifluoromethoxy-5-oxazolymethylchlorid,
- 2,4-Dimethyl-5-oxazolymethylchlorid,
- 15 5-Ethoxycarbonyl-2-oxazolymethylchlorid,
- 1-(5-Thiazolyl)ethylchlorid,
- 2-Methyl-4-thiazolymethylchlorid,
- 1-(2-Methyl-5-thiazolyl)ethylchlorid,
- 2-Ethyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 20 2-Isopropyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 4-Methyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Fluoro-4-thiazolymethylchlorid,
- 2-Fluoro-5-thiazolymethylchlorid,
- 1-(2-Chloro-5-thiazolyl)ethylchlorid,
- 25 2-Nitro-4-thiazolymethylchlorid,
- 2-Nitro-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Cyano-4-thiazolymethylchlorid,
- 2-Cyano-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Methylthio-4-thiazolymethylchlorid,
- 30 2-Mercapto-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Methylthio-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Difluoromethylthio-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Trifluoromethylthio-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Chlorodifluoromethylthio-5-thiazolymethylchlorid,
- 35 2-(2,2,2-Trifluoroethylthio)-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Thiocyanato-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Amino-4-thiazolymethylchlorid,
- 2-Acetamino-4-thiazolymethylchlorid,
- 2-Methoxy-4-thiazolymethylchlorid,
- 40 2-Methoxy-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Trifluoromethoxy-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Difluoromethoxy-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Chloromethyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Difluoromethyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 45 2-Trifluoromethyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-(1,1,2,2-Tetrafluoroethyl)-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Cyclopropyl-5-thiazolymethylchlorid,
- 2-Imidazolymethylchlorid,
- 1-Methyl-5-imidazolymethylchlorid,
- 50 2-Fluoro-4-imidazolymethylchlorid,
- 2-Chloro-4-imidazolymethylchlorid,
- 4-Nitro-2-imidazolymethylchlorid,
- 2-Trifluoromethylthio-4-imidazolymethylchlorid,
- 1,2-Dimethyl-4-imidazolymethylchlorid,
- 55 1-Methyl-2-trifluoromethyl-4-imidazolymethylchlorid,
- 1-Methyl-1,2,3-triazol-4-ylmethylchlorid,
- 1-(1-Methyl-1,2,3-triazol-4-yl)ethylchlorid,
- 3-Methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,

- 3-Trifluoromethyl-1,2,4-triazol-5-ylmethylchlorid,
 1,2,4-Oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 1,3,4-Oxadiazol-2-ylmethylchlorid,
 1,2,3-Oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 5 3-Trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-Methyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-Trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1,3,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 1,2,4-Thiadiazol-5-ylmethylchlorid,
 10 1,2,3-Thiadiazol-4-ylmethylchlorid,
 1-(1,2,3-Thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 1,3,4-Thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
 1-(1,3,4-Thiadiazol-2-yl)ethylchlorid,
 1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethylchlorid,
 15 3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 4-Methyl-1,2,3-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 2-Methyl-1,3,4-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 2-Trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 2-Fluoro-1,3,4-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 20 2-Chloro-1,3,4-thiadiazol-5-yl)ethylchlorid,
 3-Chloro-1,2,5-thiadiazol-4-yl)ethylchlorid,
 1-Methyl-3-pyrrolidinylmethylchlorid,
 Thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
 3-Formyl-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
 25 3-Acetyl-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
 2-Isloxazolin-5-ylmethylchlorid,
 3-Methyl-2-isloxazolin-5-ylmethylchlorid,
 3-Trifluoromethyl-2-isloxazolin-5-ylmethylchlorid,
 3-(2,2,2-Trifluoroethyl)-2-isloxazolin-5-ylmethylchlorid,
 30 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-ylmethylchlorid,
 2-Methyl-1,3-thiazolin-4-ylmethylchlorid,
 2-Oxazolidon-5-ylmethylchlorid,
 3-Methyl-2-thiazolidinon-5-ylmethylchlorid,
 2-Methylamino-5-thiazolylmethylchlorid,
 35 2-Trifluoroacetamido-5-thiazolylmethylchlorid,
 3-Methyl-2-thiooxo-thiazolidin-5-ylmethylchlorid,
 3-Chloro-1,2,4-oxadiazol-5-ylmethylchlorid,
 5-Carboxy-2-oxazolylmethylchlorid,
 2-Dimethylamino-5-thiazolylmethylchlorid,
 40 1-Phenyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
 1-Benzyl-4-pyrazolylmethylchlorid,
 2-Phenyl-4-thiazolylmethylchlorid,
 1-Benzyl-2-imidazolylmethylchlorid,
 2-Methylsulfinyl-5-thiazolylmethylchlorid,
 45 2-Methylsulfonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
 2-Methylaminocarbonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
 2-Dimethylaminocarbonyl-5-thiazolylmethylchlorid,
 2-Methylthio-1,3,4-thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
 2-Methylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-ylmethylchlorid,
 50 4-Pyrimidinylmethylchlorid,
 2-Methyl-6-oxo-1H,6H-dihydropyrimidin-4-ylmethylchlorid,
 5-Pyrimidinylmethylchlorid,
 2-Methyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 2-Dimethylamino-5-pyrimidinylmethylchlorid,
 55 2,4,6-Trichloro-5-pyrimidinylmethylchlorid, Pyrazinylmethylchlorid,
 1-(Pyrazinylethyl)chlorid,
 2-Methyl-5-pyrazinylmethylchlorid,
 3-Pyridazinylmethylchlorid.

- 2-Chloro-4-pyrimidinylmethylchlorid,
- 4-Chloro-6-pyrimidinylmethylchlorid,
- 4-Methyl-6-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Fluoro-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 5 1-(2-Fluoro-5-pyrimidinyl)methylchlorid,
- 2-Chloro-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Isopropyl-5-pyrimidinylmethylchlorid oder -bromid,
- 2-Chlorodifluoromethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Trifluoromethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 10 2-Bromodifluoromethyl-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Methoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Difluoromethoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Trifluoromethoxy-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 15 2-Methylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Ethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Difluoroethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Trifluoromethylthio-5-pyrimidinylmethylchlorid,
- 2-Nitro-5-pyrazinylmethylchlorid,
- 20 2-Cyano-5-pyrazinylmethylchlorid,
- 2-Chloro-5-pyrazinylmethylchlorid,
- 2-Trifluoromethyl-5-pyrazinylmethylchlorid,
- 3-Fluoro-6-pyridazinylmethylchlorid,
- 3-Methyl-6-pyridazinylmethylchlorid,
- 25 4-Pyridazinylmethylchlorid,
- 3-Chloro-6-pyridazinylmethylchlorid,
- 3-Trifluoromethyl-6-pyridazinylmethylchlorid,
- 1,3,5-Triazin-2-ylmethylchlorid,
- 3-Chloro-1,2,3-triazin-6-ylmethylchlorid,
- 30 3,5-Dichloro-1,2,3-triazin-6-ylmethylchlorid und
- 3-Chloro-1,2,4,5-tetrazin-6-ylmethylchlorid.

An Stelle der im Vorstehenden aufgeführten Chloride können beispielhaft auch die Bromide oder die p-Toluolsulfonate genannt werden. Sie werden im Folgenden speziell beschrieben.

- Die obigen Halogenide, beispielsweise die Chloride, können ohne Schwierigkeiten durch Chlorierung
 35 der entsprechenden Alkohole mit Thionylchlorid hergestellt werden.

Beispielsweise kann 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid durch Chlorierung von 2-Chloro-5-pyridylmethylalkohol mit Thionylchlorid erhalten werden (siehe J. Org. Chem. 34, 3547).

Die Bromide können ebenfalls durch Bromierung einer Methyl-Gruppe in der Seitenkette mit N-Bromosuccinimid hergestellt werden.

- 40 Einige der trifluoromethylsubstituierten oder trifluoromethoxysubstituierten Pyridylalkohole sind in J. Med. Chem. 13, S. 1124-1130, beschrieben. Unter Anwendung dieser Arbeitstechniken der Synthese wird 2-Methyl-5-trifluoromethyl-pyridin, das durch Reaktion von 6-Methylnicotinsäure mit Flußsäure und Schwefeltetrafluorid erhalten wird, in das N-Oxid überführt, die Umlagerungs-Reaktion des N-Oxids vermag 5-Trifluormethyl-2-pyridylmethylalkohol zu liefern.

- 45 Diese Reaktion läßt sich auch auf die Synthese von 5-Methyl-2-trifluoromethylpyridin aus 5-Methylpicolinsäure anwenden. 2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethylbromid (oder -chlorid), die gewünschte Ausgangssubstanz, kann durch Mono-Halogenierung des oben erwähnten 5-Methyl-2-trifluoromethylpyridins mit N-Bromosuccinimid oder N-Chlorosuccinimid synthetisiert werden.

- 50 2-Trifluoromethoxy-5-pyridylmethylbromid (oder -chlorid) kann in ähnlicher Weise durch Reaktion von 5-Methyl-2-trifluoromethoxypyridin, gewonnen aus 2-Hydroxy-5-methylpyridin, mit N-Bromosuccinimid oder N-Chlorosuccinimid erhalten werden.

- Da das Halogen in der o-Stellung des Pyridin-Rings aktiv ist, kann ein 2-Halogenoalkoxy-5-pyridylmethylalkohol beispielsweise durch die Reaktion von 6-Chloronicotinsäure mit einem Überschuß and Natriumalkoxid erhalten werden, synthetisiert werden. Die Reduktion dieser Verbindung vermag den Ausgangs-
 55 stoff, den 2-Halogenoalkoxy-5-pyridylmethylalkohol, zu liefern.

Viele bromsubstituierte heterocyclische Verbindung lassen sich durch Bromierung der entsprechenden methylsubstituierten heterocyclischen Verbindungen mit N-Bromosuccinimid gewinnen.

Halogenomethylsubstituierte Isoxazole können erhalten werden durch Halogenierung von Methylisoxa-

zolen mit NBS, oder Hydroxymethylisoxazol läßt sich mit Hilfe von Thionylchlorid leicht in Chloromethylisoxazol überführen. Beispielsweise ist 5-Bromomethylisoxazol eine in der DE-A- 2 716 687 beschriebene Verbindung, und 4-Bromomethylisoxazol ist eine in Chem. Abstr. 65, 2242h, beschriebene Verbindung.

Chloromethylsubstituierte heterocyclische Verbindungen können mittels einer Chloromethylierungs-
 5 Reaktion synthetisiert werden. 4-Chloromethylisoxazol und 4-Chloromethyl-3,5-dimethylisoxazol, die in Zh. Obshch. Khim. 34, S. 4010-4015, beschrieben sind, sind hierfür gute Beispiele. Weiterhin können halogenomethylsubstituierte Isoxazole auch durch direkte Ring-Synthese hergestellt werden. 3-Bromo-5-bromomethylisoxazol (Rend. Ist. Lombardo Sci. Pt. I. Classe Sci. Mat. e Nat. 94, S. 729-740) und 5-Bromomethyl-3-methylisoxazol (JP-OS 59 156/1977) sind hierfür gute Beispiele.

10 5-Chloro-3-trifluoromethylisoxazol kann durch Synthetisieren von 3-Trifluoromethyl-5-hydroxymethylisoxazol und Chlorieren desselben mit Thionylchlorid gemäß der Beschreibung in Bull. Chem. Soc. Japan 57, S. 2184-2187, erhalten werden. Die Verwendung anderer Halogenoalkyle an Stelle von Trifluoromethyl in der obigen Reaktion kann zur Synthese der entsprechenden Halogenoalkyl-isoxazole führen. Wie im Vorstehenden angegeben wurde, lassen sich Halogenoalkyl-heterocyclische Verbindung in einfacher Weise
 15 allgemein durch Behandeln der entsprechenden Alkohole mit Halogenierungsmitteln erhalten werden, für die Thionylchlorid ein typisches Beispiel ist.

5-Chloromethyl-3-hydroxyisoxazol wird nach der Beschreibung in Tetrahedron Letters 1965, No. 25, S. 2077-2079, synthetisiert. Chlorierung desselben mit Phosphorylchlorid etc. vermag 3-Chloro-5-chloromethylisoxazol zu liefern.

20 Halogensubstituierte halogenomethylsubstituierte Isothiazole lassen sich beispielsweise dadurch erhalten, daß halogensubstituierte methylsubstituierte Isothiazole mit Halogenierungsmitteln wie NBS in halogensubstituierte bromomethylsubstituierte Isothiazole überführt werden. 5-Bromo-3-bromomethylisothiazol (beschrieben in J. Chem. Soc. 1965, S. 7274-7276) ist ein gutes Beispiel.

4-Chloromethylpyrazol kann leicht durch Chlorieren von 4-Hydroxymethylpyrazol mit Thionylchlorid
 25 erhalten werden (J. Amer. Chem. Soc. 71, S. 3994-4000).

Was die Halogeno-halogenomethylpyrazole betrifft, so wird beispielsweise 3-Ethoxycarbonyl-5-hydroxy-1-methylpyrazol gemäß den Angaben in Chem. Pharm. Bull. 31, No. 4, S. 1228-1234, synthetisiert. Die nachfolgende Chlorierung mit Phosphorylchlorid ergibt 5-Chloro-1-methyl-3-pyrazolyldicarbonylchlorid. Die Reduktion des Chlorids mit Natriumborhydrid liefert 5-Chloro-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol. Die Chlorie-
 30 rung dieses Produkts in üblicher Weise kann zu 5-Chloro-3-chloromethyl-1-methylpyrazol führen.

Was die halogenomethylsubstituierten Oxazole betrifft, so kann durch Chlorierung von Hydroxymethylisoxazol mit Thionylchlorid etc. Chloromethylisoxazol erhalten werden. Die betreffenden Verbindungen können auch durch direkte Ring-Synthese hergestellt werden.

Beispielsweise ist 5-Bromomethyl-2-methyloxazol eine bekannte Verbindung (J. Amer. Chem. Soc. 104, S. 4461-4465), und 2-Bromoethyl-5-ethoxycarbonyloxazol ist ebenfalls eine bekannte Verbindung (JP-A- 108
 35 771/1984).

4-Halogenomethylthiazole lassen sich direkt synthetisieren, beispielsweise durch Reaktion von Dihalogenoacetonen mit Thioacylamiden wie Thioacetamid (J. Amer. Chem. Soc. 56, S. 470-471 und ibid. 73, S. 2936).

40 5-Halogenomethylthiazole lassen sich erhalten durch Reaktion eines Thioacylamids mit α -Chloro- α -formylethylacetat. Reduktion des erhaltenen 5-Ethoxycarbonylthiazols mit Lithiumaluminiumhydrid in üblicher Weise und Halogenierung des erhaltenen 5-Hydroxymethylthiazols. 5-Chloromethyl-2-methylthiazol, das in Zh. Obshch. Khim. 32, S. 570-575, und in J. Amer. Chem. Soc. 104, S. 4461-4465, beschrieben ist, ist ein gutes Beispiel.

45 Die Reaktion von Thioharnstoff an Stelle des Thioacylamids vermag 2-Amino-4-chloromethyl- oder 2-Amino-5-chloromethylthiazol zu liefern, und über eine Diazotierung kann weiterhin ein Halogen-Atom etc. eingeführt werden. Dieses Halogen ist aktiv und kann mit Hilfe eines Natriumalkoxids in eine 2-Alkoxy-Gruppe umgewandelt werden (JP-A- 5972/1979 und J. Chem. Soc. Perkin I, 1982, S. 159-164).

2-Halogeno-4- oder -5-bromomethylthiazol kann durch Bromierung der 2-Halogeno-4- oder -5-methylthiazole mit NBS synthetisiert werden.
 50

Der Einsatz von Ammoniumdithiocarbamat (Org. Synthesis, Coll. Vol. III, S. 763) an Stelle des oben genannten Thioacetamids vermag 4- oder 5-Halogenomethyl-2-mercaptothiazole zu liefern. Deren Alkylierung oder Halogenoalkylierung kann zu den 2-Alkylthio-4- oder -5-halogenomethylthiazolen oder 2-substituierten 4- oder 5-Halogenomethylthiazolen führen (J. Amer. Chem. Soc. 75, S. 102-103).

55 Ein Halogenomethylimidazol, beispielsweise Chloromethylimidazol, kann erhalten werden durch Hydroxymethylierung eines N-Alkylimidazols mit Formaldehyd, gegebenenfalls Dealkylierung unter Bildung eines Hydroxymethylimidazols und Chlorierung mit Thionylchlorid etc. in üblicher Weise (beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 71, S. 383-386). 4-Hydroxymethylimidazol als ein Beispiel für die Hydroxymethylimidazole kann

direkt aus Fructose, Formaldehyd und Ammoniak synthetisiert werden (beschrieben in Org. Synthesis, Coll. Vol. III, S. 460).

Hydroxymethyltriazol kann beispielsweise gemäß der in J. Amer. Chem. Soc. 77, S. 1538-1540, beschriebenen Arbeitsweise synthetisiert werden, und durch Chlorierung desselben kann Chloromethyltriazol erhalten werden.

Halogenomethyloxazole und Halogenomethylthiazole lassen sich jeweils synthetisieren durch Bromierung methylsubstituierter Oxazole bzw. methylsubstituierter Thiazole mit NBS. 3-Bromomethyl-1,2,5-thiazol, das in der JP-OS 24 963/1974 beschrieben ist, und 3-Bromomethyl-4-chloro-1,2,5-thiazol sind gute Beispiele hierfür. Die Halogenomethyloxadiazole und Halogenomethylthiadiazole können durch direkte Ring-Synthese aufgebaut werden. Neben anderen sind 5-Chloro-3-chloromethyl-1,2,4-oxadiazol, das in J. Org. Chem. 27, S. 2589-2592, beschrieben ist, 3-Chloro-5-chloromethyl-1,2,4-oxadiazol, das in der DE-A- 2 054 342 beschrieben ist, und 5-Chloromethyl-3-methyl-1,2,4-oxadiazol, das in Bull. Soc. Chim. Belges 73, S. 793-798, beschrieben ist, gute Beispiele hierfür. Das in der FR-A 1 373 290 beschriebene, in der 2-Stellung substituierte 5-Chloromethyl-1,3,4-oxadiazol oder -thiadiazol ist ein anderes gutes Beispiel.

Chloromethylsubstituierte heterocyclische Verbindungen können synthetisiert werden durch Reduktion von Carbonsäuren oder Ester-Derivaten derselben mit Lithiumaluminiumhydrid zu ihrer Umwandlung in Alkohol-Derivate und anschließende Chlorierung der Alkohol-Derivate mit Thionylchlorid etc.. Als Beispiele hierfür beschreibt die JP-A 89 633/1984 5-Chloromethyl-1,2,3-thiadiazol, 4-Chloromethyl-1-methyl-1,2,3,5-Tetrazol und 4-Chloromethyl-1-methyl-1,2,3-triazol.

Halogenoalkylsubstituierte gesättigte oder teilweise ungesättigte heterocyclische Verbindungen können in chloromethylsubstituierte Produkte beispielsweise durch Chlorierung ihrer Alkohol-Derivate in üblicher Weise umgewandelt werden.

Was chloromethylsubstituierte Oxazolin-Verbindungen betrifft, so kann 5-Chloromethyl-3-methyl-2-isoxazolin gemäß den Angaben in Pak. J. Sci. Res. 30, S. 91-94, hergestellt werden. 5-Chloromethyl-3-trifluoromethyl-2-isoxazolin kann durch Chlorieren von 3-Trifluoromethyl-5-hydroxymethyl-2-isoxazolin, das in Bull. Chem. Soc. Japan 57, S. 2184-2187, beschrieben ist, in üblicher Weise hergestellt werden. 5-Chloromethyl-2-methyloxazolin ist eine Verbindung, die in Tetrahedron 34, S. 3537-3544, beschrieben ist.

4-Chloromethyl-2-methyl-2-thiazolin kann synthetisiert werden durch Chlorierung von 4-Hydroxymethyl-2-methyl-2-thiazolin, das in Heterocycles 4, S. 1687-1692, beschrieben ist. 5-Chloromethyl-3-methyl-2-oxazolidin-2-on ist eine Verbindung, die in der DE-A 1 932 219 beschrieben ist. 3-Bromomethyl-1,1-dioxo-3-thiolen ist eine in der US-PS 4 561 764 beschriebene Verbindung und kann durch Bromierung mit NBS hergestellt werden.

5-Pyrimidinylmethylalkohol wird aus 5-Pyrimidincarbaldehyd erhalten, und 2-Chloro-5-pyrimidinylmethylalkohol wird aus 2-Chloro-5-pyrimidincarbaldehyd erhalten. 3-Pyridazinylmethylalkohol kann aus Furfurylacetat synthetisiert werden (Acta Chem. Scand. 1, S. 619). Was Pyrazinylalkylhalogenide betrifft, so können Methylpyrazin oder Dimethylpyrazin, das leicht zugänglich ist, mit Hilfe von N-Chlorosuccinimid in Chloromethylpyrazin überführt werden (Synthesis 1984, S. 676-679). Diese Reaktion läßt sich auch anwenden auf Methylpyrazine mit anderen Substituenten und auf halogensubstituierte Methylpyridazine wie 3-Chloro-6-methylpyridazin (beschrieben in J. Chem. Soc. 1947, S. 242), und mittels dieser Reaktion kann 3-Chloro-6-pyridazinylmethylchlorid synthetisiert werden. Weiterhin läßt sich 2-Chloro-5-pyrimidinylmethylbromid gewinnen aus 2-Chloro-5-methylpyrimidin (Reacts. Sposobnost. Org. Soedin. 5, S. 824-837) und N-Bromsuccinimid.

Wie in J. Heterocycl. Chem. 19, S. 407, und in Chem. Pharm. Bull. 28, S. 3057 und 3063, beschrieben ist, kann Ethyl-2-chloropyrazin-5-carboxylat synthetisiert und zu dem entsprechenden Methanol (DE-A 2 910 824) reduzieren.

Was Triazinylalkylhalogenide betrifft, so kann beispielsweise 1,3,5-Triazin-2-ylmethylchlorid durch Reaktion von 2-Methyl-1,3,5-triazin mit N-Chlorosuccinimid erhalten werden (J. Org. Chem. 29, S. 1527-1537). 3,5-Dichloro-6-methyl-1,2,4-triazin (beschrieben in J. Med. Chem. 10, S. 883-887) und 3-Chloro-6-methyl-1,2,4,5-tetrazin (J. Org. Chem. 46, S. 5102-5109) können in ähnlicher Weise durch Umsetzung mit N-Chlorosuccinimid chloriert werden.

In den Verbindungen der Formel (I), in denen X eine -Gruppe oder Y eine -Gruppe ist und die mittels der vorstehenden Verfahren (a), (b), (c), (d) (e) oder (f) erhalten werden können, kann jedes Wasserstoff-Atom der

55

-NH

-Gruppe und der



-Gruppe durch andere Gruppen substituiert sein oder an andere Gruppen addiert sein.

5 Als spezielle Beispiele können einige Verbindungen mit aktiven olefinischen Bindungen, etwa Methylvinylketon, Ethylacrylat und Acrylnitril, an das Wasserstoff-Atom der -Gruppe durch Michael-Reaktion angelagert werden (siehe die JP-A 151 882/1975).

Darüber hinaus kann durch eine Mannich-Reaktion oder ähnliche Reaktionen spezifisch eine Dialkylaminomethylgruppe am α -Kohlenstoff-Atom der Nitromethylen-Gruppe eingeführt werden, und ebenso können
10 auch aktive Aldehyde wie Formaldehyd und Chloral addiert werden (siehe die JP-A- 151 882/1975).

Im übrigen kann jedes Wasserstoff-Atom der obigen



15

-Gruppe und



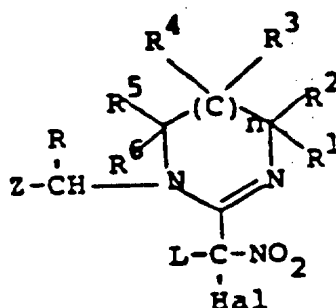
20

-Gruppe auch durch Halogenierungsmittel wie N-Chlorosuccinimid, N-Bromosuccinimid, Perchlorylfluorid und Halogen an sich halogeniert werden (siehe die US-A- 3 933 809 und US-A- 3 962 233 und die JP-A- 54 532/1974).

In den obigen Fällen kann die Formel (I) die folgende Form

25

30



35

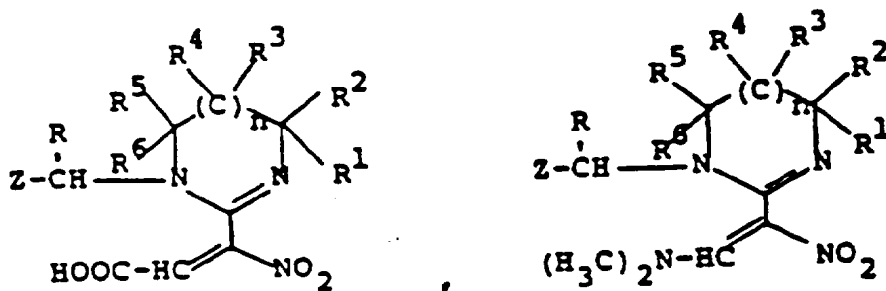
haben, worin n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben und L ein Halogen-Atom, eine Phenylthio-Gruppe oder eine Alkoxycarbonyl-Gruppe bezeichnet.

40

Glyoxalsäure und Dimethylformaldehyddimethylacetal können auch mit dem α -Kohlenstoff-Atom der Nitromethylen-Gruppe umgesetzt werden, und die Formel (I) kann die folgenden Formen annehmen

45

50



55 worin n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Das Stickstoff-Atom der obigen



5 -Gruppe und das α -Kohlenstoff-Atom der Nitromethylen-Gruppe können unabhängig acyliert, sulfinyliert oder sulfonyliert werden (siehe die NL-A- 7 306 145, die US-A- 3 985 736, US-A- 3 996 372, US-A- 4 020 061, US-A- 4 022 775, US-A- 4 052 411, US-A- 053 662 und US-A- 4 076 813).

Acylisocyanate und Sulfonylisocyanate können mit dem α -Kohlenstoff-Atom der Nitromethylen-Gruppe zur Reaktion gebracht werden (siehe die US-A- 4 013 766, US-A- 4 025 634, US-A- 4 029 791 und US-A- 4 034 091).

10 Das Stickstoff-Atom der obigen



15 -Gruppe kann auch alkyliert werden (siehe die BE-A- 821 282), und mit Hilfe dieser Reaktion kann die 3-Stellung der Imidazolidine oder Tetrahydropyrimidine alkyliert werden, um die entsprechenden Verbindungen der Formel (I) zu erhalten.

Bei der Durchführung des Verfahrens (a) können geeignete Verdünnungsmittel sämtliche inerten organischen Lösungsmittel sein.

20 Beispiele für solche Verdünnungsmittel umfassen Wasser; aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe (die gegebenenfalls chloriert sein können) wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Lignol, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie Methanol, 25 Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; und Basen wie Pyridin.

Das Verfahren (a) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Im allgemeinen kann es bei einer Temperatur zwischen -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen 50°C und 120°C , durchgeführt werden. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

30 In dem Verfahren (a) können die gewünschten neuen Verbindungen der Formel (I) beispielsweise dadurch erhalten werden, daß die Verbindungen der Formel (II) mit 1 bis etwa 1,2 mol, vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 mol, der Verbindung der Formel (III) auf 1 mol der Verbindung der Formel (II) in einem inerten Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) unter Rückfluß erhitzt werden, bis die 35 Mercaptan-Entwicklung beendet ist.

Bei der Durchführung der Verfahren (b) und (c) können geeignete Verdünnungsmittel die oben beispielhaft für das Verfahren (a) genannten inerten Lösungsmittel sein. Als Basen seien beispielsweise Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkalimetallen und auch tertiäre Amine wie Triethylamin, Diethylamin und Pyridin genannt.

40 Die Verfahren (b) und (c) können in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen etwa -20°C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C .

Die Reaktion wird vorzugsweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

45 In den vorstehenden Verfahren (b) und (c) können beispielsweise 1 bis 5 mol, vorzugsweise 2 bis 4 mol einer Base und 0,9 bis 4 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, der Verbindungen der Formeln (IV) und (V) auf 1 mol der Verbindung der Formel (II) eingesetzt werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens (d) können geeignete Verdünnungsmittel die oben beispielhaft für das Verfahren (a) genannten inerten Lösungsmittel sein.

50 Gemäß dem Verfahren (d) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) in einfacher Weise erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzung von 1 mol der Verbindungen der Formel (II) mit 1 bis etwa 1,2 mol, vorzugsweise 1 bis 1,1 mol, Nitroguanidin unter Erhitzen in einem Wasser-Lösungsmittel.

Das Verfahren (d) kann beispielsweise bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C , vorzugsweise 30°C bis 80°C , durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorzugsweise unter normalem Atmosphärendruck 55 durchgeführt, jedoch kann sie unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens (e) werden die Verbindungen der Formel (VI) gewöhnlich vor der Reaktion in einer Säure wie konz. Schwefelsäure gelöst.

Bei der Verfahrensdurchführung werden die Verbindungen der Formel (VI) und rauchende Salpetersäu-

re (mit einer Reinheit von wenigstens 98 %) zur Gewinnung der gewünschten Verbindungen der Formel (I) bei tiefen Temperaturen, vorzugsweise bei 0 °C oder darunter, umgesetzt (unter Anwendung der Arbeitsweise der GB-A- 2 055 796).

Die in dem vorstehenden Verfahren eingesetzte Verbindung der Formel (VI) liegt, wie oben angegeben ist, als Folge ihrer Synthese im allgemeinen in der Form eines Hydrohalogenid-Salzes vor, und gewöhnlich wird sie vor ihrer Verwendung bei dem obigen Verfahren (e) in üblicher Weise neutralisiert.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens (f) können geeignete Verdünnungsmittel die oben beispielhaft für das Verfahren (a) genannten inerten organischen Lösungsmittel sein. Als Basen seien beispielsweise Hydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid und auch Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen genannt.

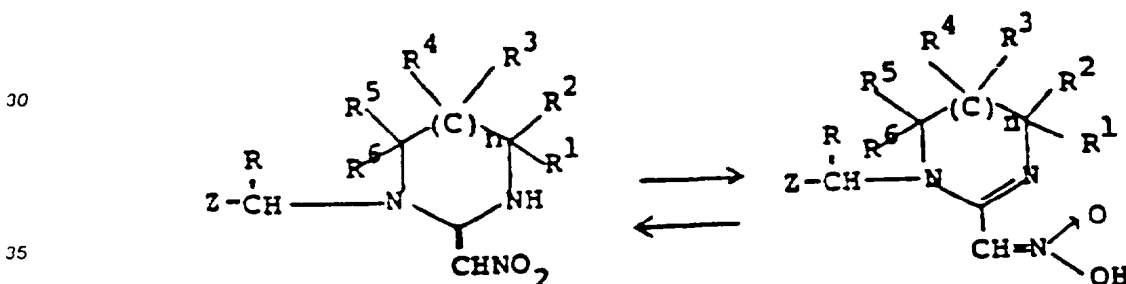
Das Verfahren (f) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 0 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 80 °C.

Die Reaktion (f) wird vorzugsweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

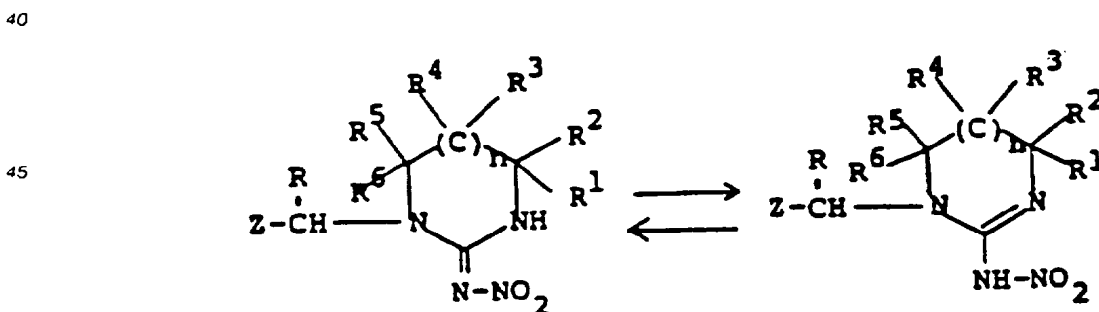
In dem Verfahren (f) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) beispielsweise erhalten werden durch Umsetzung der Verbindungen der Formel (VII), in Anwesenheit von 1,1 bis etwa 1,2 mol Natriumhydrid als Base pro 1 mol der Verbindung (VII), mit 1 bis 1,2 mol, vorzugsweise 1 bis 1,1 mol, der Verbindungen der Formel (VIII) pro 1 mol der Verbindung (VII) in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid. In dem Verfahren (f) wird für die Reaktion bevorzugt, die Verbindung der Formel (VII) vor der Reaktion mit Hilfe von Natriumhydrid in ihr Natrium-Salz zu überführen. Im Hinblick auf die Eigenschaften des Natriumhydrids wird eine solche Reaktion zweckmäßigerweise unter einer Atmosphäre von Stickstoff-Gas durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen Tautomere, wie dies durch nachstehenden Formel dargestellt ist:

Für den Fall, in dem X NH ist und Y CH ist:



Für den Fall, in dem X NH ist und Y N ist:



Darüber hinaus können diejenigen Verbindungen der Formel (I) in den Fällen, in denen Y C-R⁹ ist, die entsprechenden E- und Z-Isomeren umfassen.

Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Form eines Salzes vorliegen. Beispiele für solche Salze sind Salze anorganischer Säuren, Sulfonat-Salze, Salze organischer Säuren und Metall-Salze.

Die erfindungsgemäßen aktiven Verbindungen zeigen potente insektizide Eigenschaften. Sie können aus diesem Grunde als Insektizide eingesetzt werden. Die aktiven Verbindungen können zur Bekämpfung und Ausrottung eines weiten Bereichs von Schädlingen verwendet werden, darunter saugende Insekten.

beißende Insekten und andere Pflanzenparasiten, Schädlinge in Getreidevorräten und gelagerten Körnerfrüchten und gesundheitsgefährdende Schädlinge.

Beispiele für die zu bekämpfenden Schädlinge sind im Folgenden angegeben.

5 Insekten der Ordnung Coleoptera

Callosobruchus chinensis,
Sitophilus zeamais,
Tribolium castaneum,
10 Epilachna vigintioctomaculata,
Agriotes fuscicollis,
Anomala rufocuprea,
Leptinotarsa decemlineata,
Diabrotica spp.,
15 Monochamus alternatus,
Lissorhoptus oryzophilus und
Lyctus brunneus;

Insekten der Ordnung Lepidoptera

20 Lymantria dispar,
Malacosoma neustria,
Pieris rapae,
Spodoptera litura,
25 Mamestra brassicae,
Chilo suppressalis,
Pyrausta nubilalis,
Ephestia cautella,
Adoxophyes orana,
30 Carpocapsa pomonella,
Agrotis fucosa,
Galleria mellonella,
Plutella maculipennis und
Phyllocnistis citrella;

35 Insekten der Ordnung Hemiptera

Nephotettix cincticeps,
Nilaparvata lugens,
40 Pseudococcus comstocki,
Unaspis yanonensis,
Myzus persicae,
Aphis pomi,
Aphis gossypii
45 Rhopalosiphum pseudobrassicae,
Stephanitis nashi,
Nazara spp.,
Cimex lectularius,
Trialeurodes vaporariorum und
50 Psylla spp.;

Insekten der Ordnung Orthoptera

Blatella germanica,
55 Periplaneta americana,
Gryllotalpa africana und
Locusta migratoria migratorioides;

Insekten der Ordnung Isoptera

Deucotermes speratus und
Coptotermes formosanus;

5

Insekten der Ordnung Diptera

Musca domestica,

Aedes aegypti,

10 Hylemia platura

Culex pipiens,

Anopheles sinensis und

Culex tritaeniorhynchus.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung
15 gegenüber verschiedenen schädlichen Tierparasiten (inneren und äußeren Parasiten) wie Insekten und
Würmern wirksam. Beispiele für solche Tierparasiten sind nachstehend angegeben.

Insekten

20 Gastrophilus spp.,

Stomoxys spp.,

Trichodectes spp.,

Rhodnius spp. und

Ctenocephalides canis.

25 Substanzen mit pestizider Aktivität gegen Schädlinge, darunter sämtliche der oben beispielhaft angege-
benen Species, können in der vorliegenden Anmeldung gelegentlich einfach als "Insektizide" bezeichnet
sein.

Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen,
Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol, mit der aktiven Verbindung
30 imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugs-
massen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungs-
einrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherdosens und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung
und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen
35 der aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder
festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das
heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaubildenden Mitteln. Bei Verwendung von
Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet
werden.

40 Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische
Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphati-
sche Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwas-
serstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fractionen, Alkohole wie Butanol oder
Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder
45 Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch
Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die
bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie
halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

50 Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide,
Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisper-
se Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktio-
nierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie
synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material
55 wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaubildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren
wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylaryl-polyglycol-Ether,
Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Disper-

giermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfit-Ablaugen und Methylcellulose.

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist auch möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der aktiven Verbindung.

Die aktiven Verbindungen gemäß der Erfindung können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.

Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

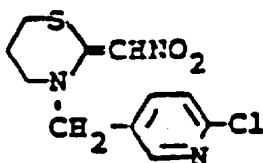
Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die aktiven Verbindungen durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die vorliegende Erfindung nicht allein auf diese speziellen Beispiele beschränkt ist.

Herstellungsbeispiele

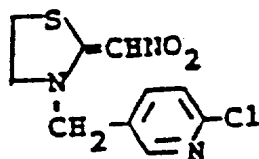
Beispiel 1



(Verbindung Nr. 1)

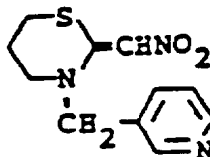
Eine Mischung aus N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol (4,3 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (3,3 g) und Ethanol (40 ml) wurde 10 h im Stickstoff-Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurden etwa 2/3 des Ethanols unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach und nach wurde zu der Reaktionsmischung Ether zugesetzt, um Kristalle auszufällen. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit einer Mischung aus Ethanol und Ether gewaschen, wonach das gewünschte 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylentetrahydro-2H-1,3-thiazin (1,3 g) in Form gelber Kristalle erhalten wurde. Schmp. 164-166 °C.

Anmerkung: Die im folgenden mit "" gekennzeichneten Verbindungen werden nicht als Stoffe beansprucht

Beispiel 2

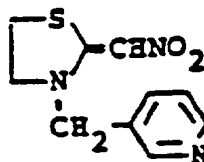
(Verbindung Nr. 2)

2-Nitromethylthiazolidin (2,9 g) wurde in trockenem Acetonitril (30 ml) gelöst, und 60-proz. Natriumhydrid (0,9 g) wurde bei Raumtemperatur in einem Stickstoff-Strom hinzugefügt. Anschließend wurde die Mischung bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Antwicklung aufhörte. Dann wurde eine Lösung von 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid (3,2 g) in trockenem Acetonitril (5 ml) hinzugegeben, und die Mischung wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck abdestilliert, und zu dem Rückstand wurde Dichloromethan hinzugegeben. Die Mischung wurde dann mit Wasser gewaschen. Dichloromethan wurde aus der Dichloromethan-Schicht abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach das gewünschte 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylthiazolidin (1,6 g) erhalten wurde. Schmp. 177-179 °C.

Beispiel 3

(Verbindung Nr. 3)

Eine Mischung aus N-(3-Pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol (1,8 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (1,7 g) und Ethanol (40 ml) wurde 5 h im Stickstoff-Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurden etwa 2/3 des Ethanol-Volumens unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach und nach wurde zu der Reaktionsmischung Ether zugesetzt, um Kristalle auszufällen. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit einer Mischung aus Ethanol und Ether gewaschen, wonach das gewünschte 3-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethyltetrahydro-2H-1,3-thiazin (1,2 g) erhalten wurde. Schmp. 143-146 °C.

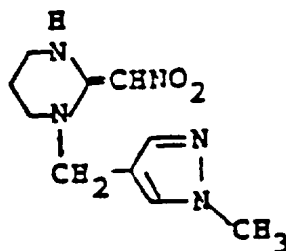
Beispiel 4

(Verbindung Nr. 4)

2-Nitromethylthiazolidin (2,9 g) wurde in trockenem Acetonitril (30 ml) suspendiert, und 60-proz. Natriumhydrid (0,9 g) wurde in einem Stickstoff-Strom hinzugefügt. Anschließend wurde die Mischung bei

Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung aufhörte. Dann wurde eine Lösung von 3-Picolychlorid (3,2 g) in trockenem Acetonitril (5 ml) hinzugegeben, und die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck abdestilliert. Zu dem Rückstand wurde Dichloromethan hinzugegeben. Die Mischung wurde dann mit Wasser gewaschen. Dichloromethan wurde dann aus der Dichloromethan-Schicht abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde durch Säulen-Chromatographie gereinigt, wonach das gewünschte 3-(3-Pyridylmethyl)-2-nitromethylenthi-

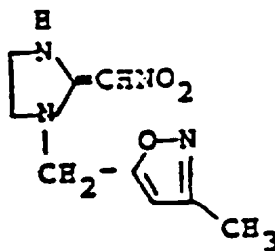
Beispiel 5



(Verbindung Nr. 5)

Eine Mischung aus 16,8 g N-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethylendiamin, 16,5 g 1-Nitro-2,2-bis-(methylthio)ethylen und 200 ml Ethanol wurde unter Rückfluß erhitzt, bis die Entwicklung von Methylmercaptan aufhörte. Die Mischung wurde abgekühlt, und die ausgeschiedenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt. Waschen mit Methanol lieferte 16,6 g des gewünschten 1-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidins in Form blaßgelber Kristalle. Schmp. 186-190 °C.

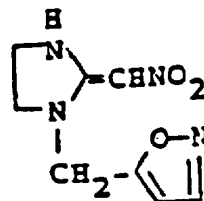
Beispiel 6



(Verbindung Nr. 6)

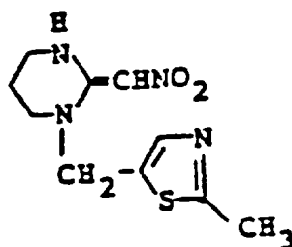
Eine Mischung aus 15,5 g N-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)ethylendiamin, 16,5 g 1-Nitro-2,2-bis-(methylthio)ethylen und 200 ml Ethanol wurde unter Rückfluß erhitzt, bis die Entwicklung von Methylmercaptan aufhörte. Hierfür war eine Zeitspanne von etwa 3 h erforderlich. Die Mischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, worauf das gewünschte Produkt sich in Form von Kristallen abschied. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt. Waschen mit Ethanol lieferte 12,5 g des gewünschten 1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidins in Form blaßgelber Kristalle. Schmp. 168-170 °C.

Beispiel 7



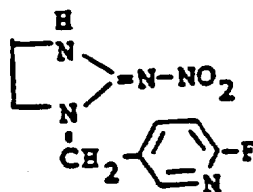
(Verbindung Nr. 7)

2-Nitromethylenimidazolidin (12,9 g) wurde in 60 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und 4,4 g 60-proz. Natriumhydrid (0,9 g) wurde nach und nach bei Raumtemperatur in einem Stickstoff-Strom hinzugefügt. Anschließend wurde zur Bildung des Natrium-Salzes der Imidazolidin-Verbindung die Mischung 3 h bei Raumtemperatur bis 30 °C gerührt. Dann wurden 11,8 g 5-Isoxazolylmethylchlorid bei Raumtemperatur hinzugegeben, und die Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig in 150 ml Eiswasser gegossen und zweimal mit Dichloromethan extrahiert. Dichloromethan wurde von den Dichloromethan-Schichten abdestilliert, wonach 12 g des gewünschten 1-(5-Isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidins in Form brauner Kristalle erhalten wurden. Schmp. 156-158 °C.

Beispiel 8

(Verbindung Nr. 8)

N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)trimethylen-diamin (18,5 g) wurde in 100 ml Acetonitril gelöst, und 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (16,5 g) wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Rühren 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Methanol gewaschen, wonach 10,2 g des gewünschten 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidins erhalten wurden. Schmp. 204-207 °C.

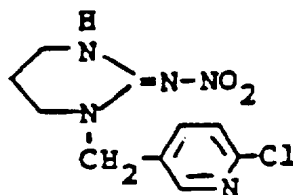
Beispiel 9

(Verbindung Nr. 9)

Eine Mischung aus 2-Fluoro-5-pyridylmethylbromid (9,5 g), 2-(Nitroimino)imidazolidin (6,5 g), Kaliumcar-

bonat (7,6 g) und Acetonitril (100 ml) wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, und kaltes Wasser (100 ml) wurde zugegeben. Die erhaltenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Ether gewaschen, wonach schwach gefärbtes 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin (6,0 g) als die gewünschte Verbindung erhalten wurde. Schmp. 121-124 °C.

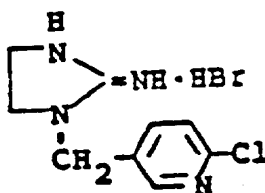
Beispiel 10



(Verbindung Nr. 10)

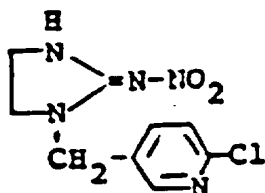
Eine aus N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin (10 g), Nitroguanidin (5,7 g) und Wasser (80 ml) bestehende Lösung wurde 3 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und zweimal mit je 50 ml Dichloromethan extrahiert. Dichloromethan wurde von den Extrakten abdestilliert, und der teerartige Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt, wodurch fast farbloses 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino)tetrahydropyrimidin (6,1 g) erhalten wurde. Schmp. 113-117 °C.

Beispiel 11-i



Eine Lösung von N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylenediamin (18,6 g) in Toluol (200 ml) wurde bei Raumtemperatur gerührt, und Cyanbromid (10,6 g) wurde portionsweise hinzugefügt. Danach wurde die Mischung weiter gerührt. Da das gewünschte 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin in Form des Hydrobromids ausfiel, wurde die Reaktionsmischung filtriert, und der Rückstand wurde mit Ether gewaschen. Schmp. 202-205 °C.

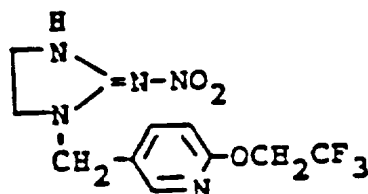
Beispiel 11-ii



(Verbindung Nr. 11)

Das in Beispiel 11-i synthetisierte Hydrobromid (5,8 g) wurde bei 0 °C zu 98-proz. Schwefelsäure (30 ml) hinzugefügt. Dann wurden bei 0 °C unter Rühren 2 ml rauchende Salpetersäure tropfenweise dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 2 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser (100 g) gegossen und mit Dichloromethan extrahiert. Dichloromethan wurde aus dem Extrakt
 5 unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach blaßgelbe Kristalle erhalten wurden. Die Kristalle wurden mit Ether gewaschen, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-iminoimidazolidin (1,5 g) erhalten wurde. Schmp. 136-139 °C.

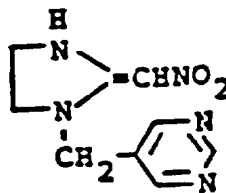
Beispiel 12



(Verbindung Nr. 12)

Natriumhydrid (0,48 g) wurde zu einer Lösung von 2,2,2-Trifluoroethanol (2,4 g) in Toluol (30 ml) hinzugefügt, und die Mischung wurde gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung aufhörte. Als Produkt wurde
 25 dabei das 2,2,2-Trifluoroethanol-Natrium-Salz hergestellt. Zu dem Produkt wurden 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin (5,1 g), das nach der Arbeitsweise des Beispiels 3 hergestellt worden war, und eine katalytische Menge 4-Dimethylaminopyridin hinzugefügt. Die Mischung wurde 10 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach dem Kühlen der Reaktionsmischung wurden die ausgeschiedenen Kristalle durch Filtration gesammelt, mit Wasser und mit Ether gewaschen und danach durch Silicagel-Chromatographie
 30 gereinigt, wodurch 1-[2-(2,2,2-Trifluoroethoxy)-5-pyridylmethyl]-2-(nitroimino)imidazolidin (1,5 g) erhalten wurde. Schmp. 109-112 °C.

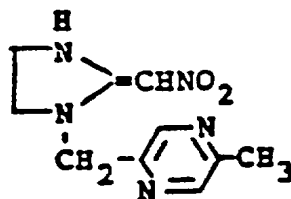
Beispiel 13



(Verbindung Nr. 13)

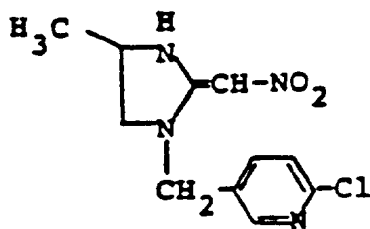
Eine Mischung aus N-(1-Pyrimidinylmethyl)ethylendiamin (15,2 g), 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen (14,9 g) und Ethanol (100 g) wurde unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, bis die Entwicklung von Methylmercaptan aufhörte (etwa 3 h). Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und die entstandenen
 50 Kristalle wurden durch Filtration gesammelt. Die Kristalle wurden mit Ethanol gewaschen und getrocknet, wonach 1-(5-Pyridinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin (12,7 g) in Form blaßgelber Kristalle erhalten wurde. Dieses Produkt zersetzt sich bei 236 °C.

Beispiel 14



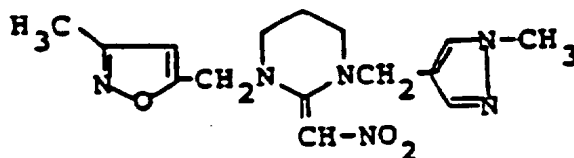
(Verbindung Nr. 14)

2-Nitromethylenimidazolidin (12,9 g) wurde in trockenem Dimethylformamid (100 ml) gelöst, und bei Raumtemperatur wurde 60-proz. Natriumhydrid in Öl (4,4 g) hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung aufhörte. Dann wurde 2-Methyl-5-pyrazinylmethylchlorid (14,3 g) bei Raumtemperatur hinzugegeben, und die Mischung wurde 8 h bei 40 °C gerührt. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 200 ml Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Dichlormethans aus der organischen Schicht unter vermindertem Druck wurde 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin (5,4 g) in Form gelber Kristalle mit einem Schmp. 163-166 °C erhalten.

Beispiel 15

(Verbindung Nr. 15)

Eine Mischung aus 2 g 2-Amino-1-(2-chloro-5-pyridylmethylamino)propan, 1,6 g 1-Nitro-2,2-bis-(methylthio)ethylen und 20 ml Methanol wurde 5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Stehen bei Raumtemperatur schied sich ein kristallines Produkt ab. Das Produkt wurde unter Saugen abfiltriert, mit Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. 1,9 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-4-methyl-2-(nitromethylen)imidazolidin wurden erhalten in Form hellgelber Kristalle. Schmp. 170-174 °C.

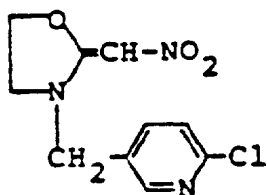
Beispiel 16

(Verbindung Nr. 16)

Eine Mischung aus 2,6 g N-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolyl)trimethylenediamin,

1,6 g 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen und 10 ml Ethanol wurde 15 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Ethanol durch Vakuumdestillation entfernt. Der teerartige Rückstand wurde durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt. Das Produkt, 0,7 g 1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-3-(1-methyl-4-pyrazolyl)-2-nitromethylen)tetrahydropyrimidin wurde in Form eines viskosen Öls erhalten. n_D^{20} 1,5670.

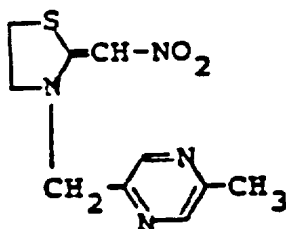
Beispiel 17



(Verbindung Nr. 17)

6,6 g fein gepulvertes 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen wurden mit 7,5 g 2-(2-Chloro-5-pyridylmethylamino)ethanol gut vermischt. Die Mischung wurde 30 min oder so lange, bis die Bildung von Methylmercaptan aufhörte, auf 110°C bis 120°C erhitzt. Das erhaltene Öl wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt. Das Produkt, 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)oxazolidin, wog 1,7 g. Schmp. 123-124°C.

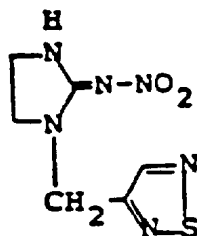
Beispiel 18



(Verbindung Nr. 18)

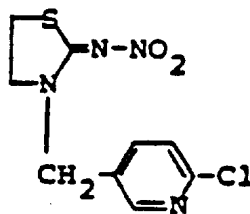
2,6 g Kaliumhydroxid wurden in 20 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden 3,7 g 2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethylamino)ethanthiol unter einer Stickstoff-Atmosphäre hinzugefügt. Die Lösung wurde dann auf 0°C gekühlt, und 3,0 g 2,2-Dichloro-1-nitroethylen wurden tropfenweise bei 0°C bis 10°C dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 h bei 10°C gerührt. Das Ethanol wurde durch Vakuumdestillation entfernt, dem Rückstand wurde Chloroform zugesetzt, und die Chloroform-Schicht wurde mit einer 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Die Chloroform-Schicht wurde in üblicher Weise behandelt, wonach hellgelbe Kristalle von 3-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin erhalten wurden, die 2,0 g wogen. Schmp. 147-150°C.

Beispiel 19



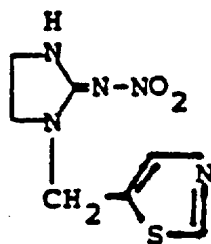
(Verbindung Nr. 19)

Eine Mischung aus 4,7 g N-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl-methyl)ethylendiamin, 3,4 g Nitroguanidin und 20 ml Wasser wurde 1 h bei 50°C bis 60°C und dann 20 min bei 70°C gerührt. Die erhaltene Lösung wurde langsam auf 5°C gekühlt, wobei das Produkt ausfiel. Das kristalline Produkt wurde durch Filtration gesammelt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin betrug 2,9 g. Schmp. 162-165°C.

Beispiel 20

(Verbindung Nr. 20)

Eine Mischung aus 2,9 g 2-Nitroiminothiazolidin, 2,9 g wasserfreiem Kaliumcarbonat, 3,2 g 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid und 50 ml Acetonitril wurde 5 h unter kräftigem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde der größte Teil des Acetonitrils durch Destillation entfernt, und Wasser wurde dem Rückstand zugesetzt. Nachdem sich ein festes Produkt abgeschieden hatte, wurde es durch Filtration gesammelt. Das rohe Material wurde aus Ethanol umkristallisiert, wonach das gewünschte 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)thiazolidin erhalten wurde. Ausbeute 3,8 g. Schmp. 137-138°C.

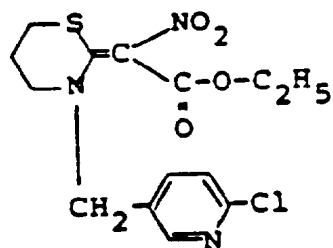
Beispiel 21

(Verbindung Nr. 21)

Zu einer Mischung aus 1,3 g fein gepulvertem 2-Nitroiminoimidazolidin und 30 ml trockenem Acetonitril

wurden portionsweise 0,4 g Natriumhydrid (60 % in Öl) bei Raumtemperatur hinzugefügt, und die Mischung wurde gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff-Gas aufhörte. Eine Lösung von 1,7 g 2-Chloro-5-thiazolylmethylchlorid in 10 ml Acetonitril wurde dann tropfenweise bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in Eiswasser gegossen. Die organische Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert, und der Dichloromethan-Extrakt wurde mit 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Das Produkt erstarrte nach dem Abdampfen des Dichloromethans und wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das gewünschte 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin wog 1,4 g. Schmp. 147-150 °C.

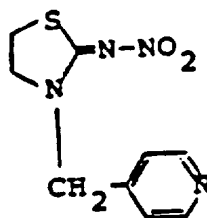
10 Beispiel 22



(Verbindung Nr. 22)

Nach der in Beispiel 7 beschriebenen Arbeitsweise wurde eine gummiartige Substanz aus 2,3 g Ethyl-nitro(tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden)acetat und 1,6 g 2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid erhalten. Die Substanz wurde mit Ethanol verrieben. Das unlösliche Material wurde mit Hexan gewaschen und dann durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt. Das gewünschte Ethyl[3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin-2-yliden]acetat wog 0,2 g. Schmp. 180-184 °C.

Beispiel 23



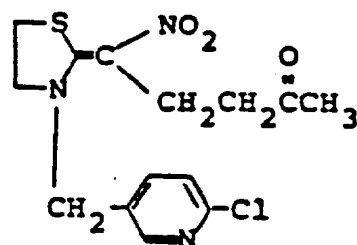
(Verbindung Nr. 23)

5,8 g 2-Imino-3-(4-pyridylmethyl)thiazolidin wurden bei -5 °C bis 0 °C zu 20 ml konz. Schwefelsäure hinzugefügt. 6 ml rauchende Salpetersäure wurden dann bei der gleichen Temperatur tropfenweise zu der Lösung dazugegeben. Nach 30-minütigem Rühren bei 0 °C bis 5 °C wurde die Mischung auf zerkleinertes Eis gegossen. Zweimalige Extraktion mit Dichloromethan und nachfolgende Behandlung in üblicher Weise ergab 1,4 g des gewünschten 2-Nitroimino-3-(4-pyridylmethyl)thiazolidins. Schmp. 151-152 °C.

Beispiel 24

5

10



(Verbindung Nr. 24)

15 Eine Mischung aus 2,7 g 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)thiazolidin, 3,5 g Methylvinylketon und 30 ml Chloroform wurde 2 d bei 40 °C unter einer Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Danach wurden 3,5 g Methylvinylketon zu der Reaktionsmischung hinzugefügt, und diese wurde weitere 2 d bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach dem Entfernen des flüchtigen Materials im Vakuum wurde der Rückstand durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt. Das gewünschte 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-4-oxopentyliden)thiazolidin wog 0,1 g. Schmp. 75-80 °C.

Beispiel 25

25

30



(Verbindung Nr. 25)

35

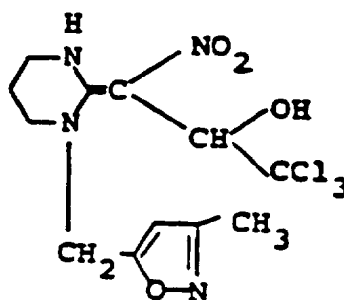
Eine Mischung aus 2,3 g 1-(4-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin, 0,5 g Paraformaldehyd und 30 ml Dioxan wurde 2 h bei 70 °C bis 80 °C kräftig gerührt. Nach der Reaktion wurde das Dioxan unter vermindertem Druck auf etwa 1/3 seines Volumens abgedampft. Das kristallisierte Produkt wurde 40 filtriert und getrocknet. Die Ausbeute des gewünschten Bis-[α-nitro-1-(4-pyridylmethyl)tetrahydropyrimidin-2-ylidenmethyl]methan betrug 1,8 g. Schmp. 222-223 °C

Beispiel 26

45

50

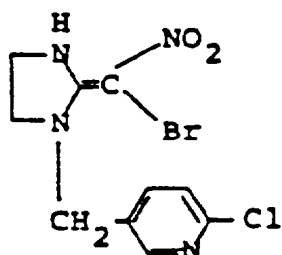
55



(Verbindung Nr. 26)

Zu einer Lösung von 2,4 g 1-(3-Methyl-5-isoxazolymethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin und 30 ml trockenem Dichloromethan wurden 1,6 g Trichloroacetaldehyd bei Raumtemperatur hinzugefügt. Nach dreistündigem Rühren bei 25 °C bis 30 °C wurde das kristallisierte Produkt abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Das gewünschte 1-(3-Methyl-5-isoxazolymethyl)-2-(1-nitro-2-hydroxy-3,3,3-trichloropropyliden)tetrahydropyrimidin wog 3,1 g. Schmp. 128-130 °C (Zers.).

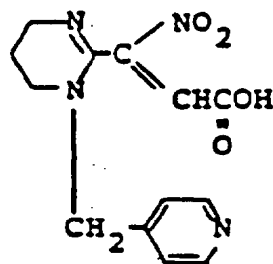
Beispiel 27



(Verbindung Nr. 27)

2,5 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin wurden in 40 ml trockenem Dichloromethan gelöst, und 10 ml Wasser wurden zugegeben. Eine Lösung von 1,6 g Brom in 10 ml Dichloromethan wurde unter gutem Rühren bei 0 °C bis 5 °C innerhalb von 10 min hinzugefügt. Nach 10-minütigem Rühren bei 0 °C bis 5 °C wurde das kristallisierte Produkt filtriert, mit kaltem Wasser und einer kleinen Menge Dichloromethan gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(bromo-nitromethylen)imidazolidin betrug 2,5 g. Schmp. 110-115 °C (Zers.).

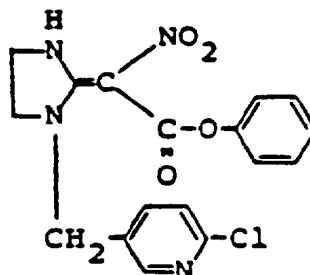
Beispiel 28



(Verbindung Nr. 28)

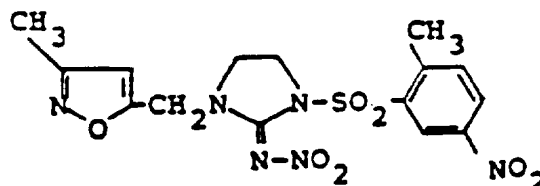
Zu einer Mischung aus 1,2 g fein gepulvertem 1-(4-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin in 20 ml Methanol wurden 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und dann 1,6 g 25-proz. wäßrige Glyoxylsäure hinzugefügt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einstellen auf pH 7 wurde das abgeschiedene Produkt filtriert, mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen und getrocknet. Die gewünschte 3-[1-(4-Pyridylmethyl)-1H,4H,5H,6H-tetrahydropyrimidin-4-yl]-3-nitroacrylsäure wog 1,1 g. Schmp. 150-155 °C (Zers.).

Beispiel 29



(Verbindung Nr. 29)

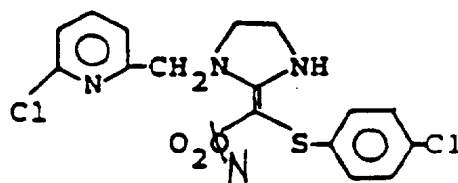
3,1 g Phenylchloroformiat wurden unterhalb von 0° C zu einer Lösung von 1,6 g Methylimidazol in 50 ml Dichloromethan hinzugefügt. Nach 30-minütigem Rühren bei der gleichen Temperatur wurden 2,5 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin zu der Mischung gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde dann jeweils mit Wasser, 1-proz. Salzsäure und 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Das Entfernen des Dichloromethans durch Destillation liefert glasiges Phenyl-nitro[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-3-phenoxy-carbonylimidazolidin-2-yliden]acetat (3,2 g). Dieses wurde in 20 ml Dimethylformamid gelöst. 1,7 g Natriumcarbonat wurden der Lösung zugesetzt, und die Mischung wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Wasser zugegeben, und die organische Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Der Extrakt wurde mit 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Dichloromethans wurde der Rückstand durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt. Das gewünschte Produkt, Phenyl-nitro[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-yliden]acetat, wog 0,2 g. Schmp. 224-228° C (Zers.).

Beispiel 30

(Verbindung Nr. 30)

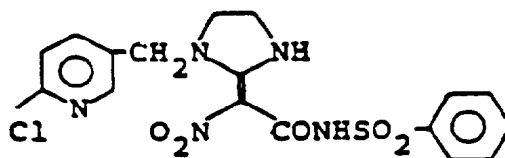
0,2 g Natriumhydrid (60 % in Öl) wurden zu einer Lösung von 1,1 g 1-(3-Methylisoxazol-5-ylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidin in 15 ml trockenem Dimethylformamid hinzugefügt, und die Mischung wurde gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff-Gas beendet war. 1,2 g 2-Methyl-5-nitrobenzolsulfonylchlorid wurde dann zu der Mischung dazugegeben. Nach 1-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung in Eiswasser gegossen, und die organische Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Das Dichloromethan wurde durch Destillation entfernt, wonach ein kristallines Produkt erhalten wurde. Dieses wurde mit Ether gewaschen. Das gewünschte 1-(2-Methyl-5-nitrobenzolsulfonyl)-3-(3-methylisoxazol-5-ylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidin wog 1,1 g. Schmp. 154-156° C.

Beispiel 31



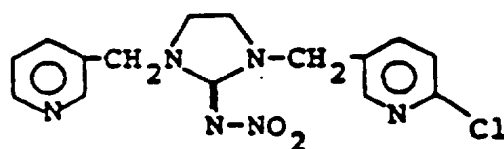
(Verbindung Nr. 31)

0,2 g Natriumhydrid (60 % in Öl) wurden zu einer Lösung von 1,3 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin in 15 ml trockenem Dimethylformamid hinzugefügt, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff-Gas beendet war. 0,9 g 4-Chlorobenzolsulfenylchlorid wurde dann bei 0°C unter Rühren tropfenweise zu der Lösung dazugegeben. Nach 1-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden filtriert und Ethylacetat umkristallisiert, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-[(4-chlorophenylthio)nitromethylen]imidazolidin erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 1,3 g. Schmp. 159-161°C.

Beispiel 32

(Verbindung Nr. 32)

Eine Lösung von 0,9 g Benzolsulfonylisocyanat in 10 ml trockenem Dichloromethan wurde tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1,3 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylenimidazolidin in 25 ml trockenem Dichloromethan hinzugefügt. Die Lösung wurde 2 h bei der gleichen Temperatur gerührt, und danach wurde etwa die Hälfte des Dichloromethan-Volumens unter vermindertem Druck abgedampft. Das Produkt, das auskristallisierte, wurde filtriert und mit Ether gewaschen. Das gewünschte N-Benzolsulfonyl-2-[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-yliden]-2-nitroacetamid wog 1 g. Schmp. 95-100°C.

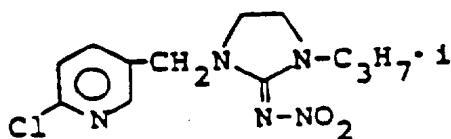
Beispiel 33

(Verbindung Nr. 33)

Eine Mischung aus 2,2 g 2-Nitroimino-1-(3-pyridylmethyl)imidazolidin, 1,6 g 2-Chloro-5-chloromethylpyridin und 1,4 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 30 ml Acetonitril wurde 16 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt. Dem Rückstand wurde Dichlorome-

than zugesetzt, und die Mischung wurde mit Wasser und mit 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Dichloromethans unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroimino-3-(3-pyridylmethyl)imidazolidin erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 2,1 g. Schmp. 143-144 °C.

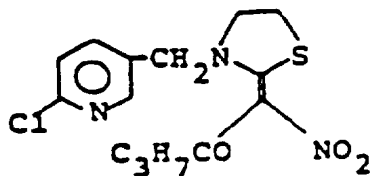
Beispiel 34



(Verbindung Nr. 34)

0,4 g Natriumhydrid (60 % in Öl) wurde portionsweise zu einer Lösung von 2,6 g 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidin in 20 ml trockenem Dimethylformamid hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff beendet war. Eine Lösung von 1,5 g Isopropylbromid in 5 ml trockenem Dimethylformamid wurde tropfenweise bei Raumtemperatur zu der Mischung hinzugegeben, und nach der Zugabe wurde die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in Eiswasser gegossen, und die ausgefallenen Kristalle wurden filtriert. Sie wurden aus Ethanol umkristallisiert, wonach 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-isopropyl-2-nitroiminoimidazolidin erhalten wurden. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Schmp. 138-142 °C.

Beispiel 35



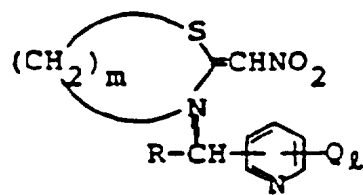
(Verbindung Nr. 35)

Eine Mischung aus 2,7 g 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-nitromethylthiazolidin und 8 ml Buttersäureanhydrid wurde 8 h bei 60 °C unter einer Stickstoff-Atmosphäre gerührt. Die flüchtigen Stoffe wurden dann durch Destillation bei 1,33 mbar (1 mmHg) entfernt, wobei die Bad-Temperatur unter 60 °C gehalten wurde. Der Rückstand wurde in Dichloromethan gelöst und mit 1-proz. Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die Dichloromethan-Schicht wurde danach durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach viskoses öliges 1-(3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)thiazolidin-2-yliden)-1-nitro-2-pentanone erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 0,15 g. n_D^{20} 1,6342.

Nach den gleichen Verfahren, wie sie in den vorstehenden Beispielen beschrieben sind, wurden die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

In den Tabellen bedeutet die Kennzeichnung " - " für R³ und R⁴, daß n 0 ist, und in diesem Fall bezeichnet die entsprechende Ring-Struktur einen 5-gliedrigen heterocyclischen Ring.

Tabelle 1 umfaßt den Fall, in dem X ein Schwefel-Atom ist und die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:



5

10

15

20

25

30

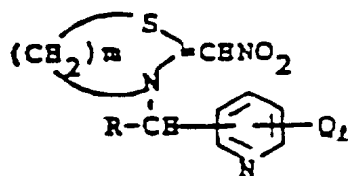
35

40

45

50

55

Tabelle 1

Verbin- dung Nr.	m	R	Bindungs- Position des Pyridin-Rings	Q_1
36	2	H	5-	2-F
37	3	H	5-	2-F
38	2	$-\text{CH}_3$	5-	2-Cl
39	2	H	5-	2-Br
40 *	2	H	5-	2,3-Cl ₂
41 *	2	H	5-	2,3,4,6-F ₄
42 *	2	H	4-	2-Cl
43	3	H	5-	2-Br
44 *	2	H	5-	2-F, 3-Cl
45 *	2	H	2-	3-Cl
46	3	H	2-	5-Cl
47 *	2	H	2-	3,5-Cl ₂
48	3	H	2-	5-F
49 *	2	H	2-	6-Br
50	3	H	3-	2-Cl
51	3	H	3-	5-Cl
52 *	2	H	3-	5-Br
53 *	2	H	3-	5-F

Tabelle 1 - Fortsetzung

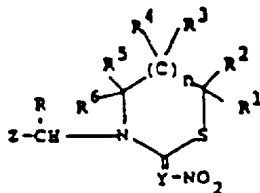
5	54 *	2	-CH ₃	5-	2-F
	55	3	H	5-	2,4-Cl ₂
	56 *	2	H	5-	2,4-Br ₂
	57 *	2	H	4-	2,6-F ₂
10	58	3	H	4-	2-F
	59 *	2	H	4-	2,6-Br ₂
	60 *	2	H	5-	2-F, 3-Br
15	61 *	2	H	5-	2-Cl, 3-F
	63 *	2	H	4-	-
20	64	3	H	4-	-
	65	2	H	5-	2-CH ₃
25	66	3	H	5-	2-CH ₃
	67	2	H	5-	2-C ₂ H ₅
	68	2	H	5-	2-CH ₂ CH=CH ₂
30	69	2	H	5-	2-CH ₂ C≡CH
	70	3	H	5-	2-OCH ₃
	71	2	H	5-	2-SCH ₃
35	72	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ 2-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
	73 *	2	H	5-	2-Cl, 3-CH ₃
40	74 *	2	-CH ₃	3-	-
	75	2	H	5-	2-CF ₃
	76 *	3	H	5-	2-CF ₃
45	77 *	2	H	5-	2-NO ₂
	78	3	H	5-	2-NO ₂
50	79	2	H	5-	2-CN

Tabelle 1 - Fortsetzung

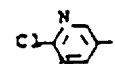








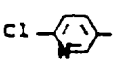






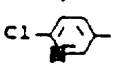


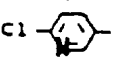

80	3	H	5-	2-CN
81	2	H	5-	$2-\overset{\text{O}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-\text{CH}_3$
82	2	H	5-	$2-\text{C}_6\text{H}_5$
83	2	H	5-	$2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
84	3	H	5-	$2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
85 *	2	H	5-	2-CCl ₃
86	3	H	5-	$2-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$
87	2	H	5-	$2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
88 *	2	H	5-	2-OCF ₂
89 *	2	H	5-	2-OCF ₃
90 *	2	H	5-	$2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$
91	3	H	5-	$2-\text{SCClF}_2$
92	2	H	5-	2-SCF ₃
93 *	2	H	5-	2-CF ₂




























Tabelle 2 umfaßt Verbindungen in denen X ein Schwefel-Atom ist.

Tabelle 2



Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
97		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
98		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
99		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
100		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
101		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
102		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
103		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
104		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
105		H	H	H	-	-	H	H	0	N	Schmp. 143-145°C
106		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
107		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
108		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
109		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
110		H	H	H	H	H	H	H	1	N	
111		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
112		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	

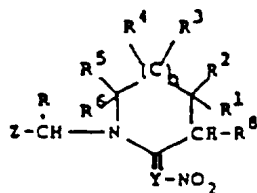
Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	f		
5	113		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
	114		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
10	115		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
	116		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
15	117		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
	118		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
20	119		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
	120		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₃	
	121		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ F	
25	122		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CF ₃	
	123		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ OCH ₃	
30	124		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₂ SC ₂ H ₅	
	125		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₂ N(CH ₃) ₂	
	126		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CH ₂ CH=CH ₂	
35	127		H	H	H	-	-	H	H	0	C-(CH ₂) ₂ CN	
40	128		H	H	H	-	-	H	H	0	C-(CH ₂) ₂ COOCH ₃	
	129		H	H	H	-	-	H	H	0	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \\ \text{C-CHCCl}_3 \end{matrix}$	
45	130		H	H	H	H	H	H	H	1		
	131		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COCH ₃	25 n _D
50	132		H	H	H	H	H	H	H	1	C-COCH ₂ OCH ₃	1,6538

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
5 133		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COCCl ₃	
134		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CO- 	
10 135		H	H	H	H	H	H	H	1	C-CO- 	
136		H	H	H	H	H	H	H	1	C-COOCH ₃	
15 137		H	H	H	H	H	H	H	1	C-COOC ₂ H ₅	
138		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COOC ₂ H ₅	
20 139		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COO- 	
140		H	H	H	-	-	H	H	0	C-S-(CH ₂) ₃ CH ₃	
25 141		H	H	H	-	-	H	H	0	C-S- 	
142		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CONHCO- 	
30 143		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CONRSO ₂ - 	
144		H	H	CH ₃	-	-	H	H	0	N	
35 145		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COO- 	
146		H	H	H	H	H	H	H	1	C-COOC ₂ H ₅	n _D ²⁴ 1,5978
40 147		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COCH ₃	
148		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COOCH ₃	
149		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COOCH ₂ CF ₃	
45 150		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
151		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
50 152		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
153		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
154		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
155		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
156		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
158		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
159		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
160		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	

Tabelle 3 umfaßt den Fall, in dem X CH-R⁸ ist.

Tabelle 3

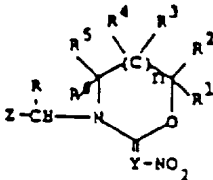



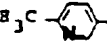



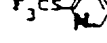





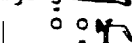
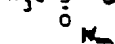



Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
161		CH ₃	H	H	H	-	-	H	0	H	CH	
162		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	
163		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
164		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
165		F ₂ HC	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
166		F ₃ C	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
167		F ₃ CO	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
168		H ₃ C	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
169		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
170		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	n ²⁰ _D 1,5995
171		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
172		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
173		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
174		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
175		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	
176		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
177		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH	
178		H	H	H	H	H	H	H	1	H	CH	

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁸	Y
179		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH
180		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
181		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N
182		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
183		H	H	H	-	-	H	H	0		N
184		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
185		H	H	H	H	H	H	H	0	H	CH
186		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH
187		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0		CH
188		H	H	H	-	-	H	H	0	H	CH
189		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
190		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
191		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
192		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N
193		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH
194		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅
195		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S-
196		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-Br
197		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-S-
198		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N

Tabelle 4 umfaßt den Fall, in dem X ein Sauerstoff-Atom ist.

Tabelle 4

											
Verl. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y	
199		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	Schmp. 137-140°C
200		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
201		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
202		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
203		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
204		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
205		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
206		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
207		H	H	H	-	-	H	H	0	N	
208		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
209		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
210		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
211		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	
212		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
213		H	H	H	H	H	H	H	1	CH	
214		H	H	H	-	-	H	H	0	CH	

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	Y
215		H	H	H	H	H	H	H	1	CH
216		H	H	H	-	-	H	H	0	N
217		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
218		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
219		H	H	H	-	-	H	H	0	CH
220		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CH ₃
221		H	H	H	-	-	CH ₃	H	0	CH
222		H	H	H	-	-	H	H	0	C-COO-
223		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CO-
224		H	H	H	-	-	H	H	0	C-CO-(CH ₂) ₂ CH ₃

Tabelle 5 umfaßt den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:

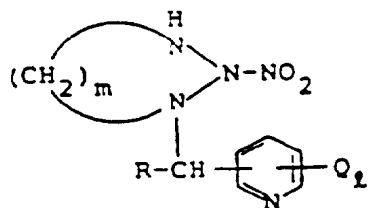
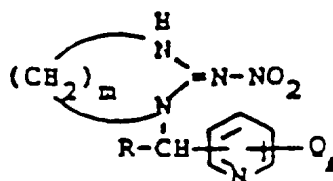


Tabelle 5



Ver- bindung Nr.	m	R	Bindungs- Position am Pyridin- Ring	O ₂	
225	2	H	3-	-	Schmp. 90-94°C (Zers.)
226	3	H	3-	-	
227	2	-CH ₃	3-	-	
230	2	H	4-	-	Schmp. 154-157°C
231	3	H	4-	-	Schmp. 163-165°C
232	2	H	2-	5-Cl	
233	3	H	5-	2-F	
234	2	-CH ₃	5-	2-Cl	
235	2	H	5-	2-Br	
236	2	H	5-	2-CH ₃	Schmp. 157-160°C
237	3	H	5-	2-CH ₃	Schmp. 155,5- 158,5°C
238	2	H	5-	2-C ₂ H ₅	
239	2	H	5-	2-OC ₂ H ₅	
240	2	H	5-	2-OC ₂ H ₅	
241	2	H	5-	2-SC ₂ H ₅	

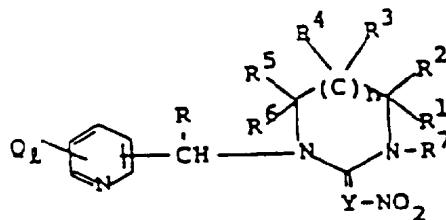
Tabelle 5 - Fortsetzung

5	242	2	H	5-	2-NO ₂	
	243	2	H	5-	2-CN	
10	244	2	H	5-	2-NH ₂	
	245	3	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{2-NHCCH}_3 \end{array}$	
15	246	2	H	5-	2-N(CH ₃) ₂	
	247	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{2-C-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	
20	248	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{2-C-CH}_3 \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$	
25	249	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{2-S-CH}_3 \end{array}$	
	250	2	H	5-	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{2-S-CH}_3 \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$	
30	251	2	H	5-	2-CHF ₂	
	252	2	H	5-	2-CF ₃	Schmp. 134-146°C
35	253	3	H	5-	2-CF ₃	
	254	2	H	5-	2-CCl ₃	
40	255	2	H	5-	2-CF ₂ Cl	
	256	2	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ F	
	257	2	H	5-	2-CH ₂ CH ₂ Cl	
45	258	2	H	5-	2-CH ₂ CF ₃	
	259	3	H	5-	2-OCHF ₂	
50	260	2	H	5-	2-OCF ₃	

Tabelle 5 - Fortsetzung

5	261	3	H	5-	2-OCH ₂ CF ₃	Schmp. 198-201°C
	262	2	H	5-	2-SCF ₃	
	263	2	H	5-	2-SCF ₂ Cl	
	264	2	H	5-	3-Br	
10	265	2	H	2-	5-CF ₃	
	266	2	H	5-	2-CH ₂ C≡CH	
15	267	2	H	5-	2-CH ₂ CH=CH ₂	
		2				
	269	2	H	5-	2,3-Cl ₂	
20	270	2	H	5-	2-Cl, 3-CH ₃	
	271	2	H	4-	2,3,5,6-F ₄	
	272	2	H	5-	2-CHO	
25	273	2	H	5-	2-CF ₂ Br	











30 Tabelle 6 umfaßt den Fall, in dem Z eine gegebenenfalls substituierte Pyridyl-Gruppe ist und X N-R⁷ ist; die Verbindungen der Formel (I) werden durch die folgende Formel dargestellt:

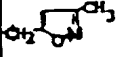
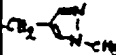
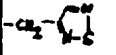
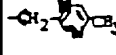
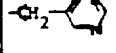
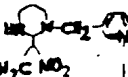


40 In Tabelle 6 bedeutet die Kennzeichnung " - " für Q₁ die Abwesenheit eines Substituenten und die Kennzeichnung " - " für R² und R⁵ gemeinsam, daß R² zusammen mit R⁵ eine Einfachbindung bildet.

Tabelle 6

Verb. Nr.	O ₁	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
274	—	4-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	Schmp. (184-187°C)
275	—	3-Position	CH ₃	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
276	—	3-Position	H	CH ₃	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	Schmp. (177-180°C)
277	—	4-Position	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1	H	CH	Schmp. (190-191°C)
278	—	4-Position	H	H	H	OH	H	H	H	1	H	CH	Schmp. (209-212°C)
279	2-F	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
280	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	CH ₃	H	H	1	H	CH	
282	2-Cl	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	CH ₃	H	0	H	CH	
283	2-Br	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
284	2-CF ₃	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
285	2-CH ₃	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
286	2-CF ₃	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
287	2-NO ₂ , 3-OCF ₃	5-Position	H	H	CH ₃	—	—	H	H	0	H	CH	
289	—	3-Position	H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₃	CH	Schmp. (107-110°C)

Verb. Nr.	Q ₂	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
289	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH(CH ₃) ₂	CH	Schmp.) (128-130°C)
290	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	CH	
291	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH	
292	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	OH	CH	
293	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	OC ₂ H ₅	CH	
294	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	OCH ₂ - 	CH	
295	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ OC ₂ H ₅	CH	
296	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	CH	
297	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	CH	
298	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ -CH=CH ₂	CH	Schmp.) (175-178°C) Schmp.) (176-180°C)
299	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ CN	CH	
300	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
301	-	4-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
302	2-F	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ - 	CH	
303	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
304	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
305	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
306	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	n _D ²⁰ 1,6495 Schmp.) (154-156°C)
307	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
308	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	

Verb. Nr.	O ₁	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y		
309	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		CH	n _D ²⁰ 1,648	
310	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		CH		
311	2-Br	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		CH		
312	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		CH		
313	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		CH		
314	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-Cl		
315	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-F		
316	2-Cl	5-Position	H	H	CH ₃	-	-	H	H	0	H	C-Br		
317	-	4-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CH ₃		
318	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CH ₃		
319	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CH ₂ F		
320	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CF ₃		
321	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CH ₂ OH OH		
322	2-F	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CH ₂ CCl ₃ OH	Schmp. 130-140 °C	
323	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CH ₂ CCl ₃		
324	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	 -N ₂ CNO ₂	Schmp. 155-158 °C	
325	-	3-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-OH		

5

10

15

20

25

30









35






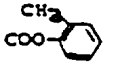
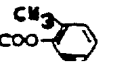




40








45

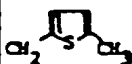
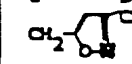
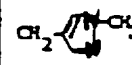
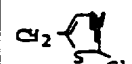
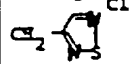
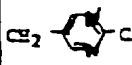


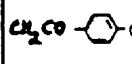
50

55
















Verb. Nr.	Q ₂	Bindungs- Position am Pyridin- Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	K ⁷	Y	
326	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-OCH ₃	
327	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-OCH ₂ - 	
328	-	4-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S-C ₃ H ₇	
329	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S- 	
330	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S(=O)-CH ₂ Cl	
331	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S(=O)- 	
332	2-CF ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S(=O)- 	
333	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCH ₃	
334	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCCl ₃	
335	2-NO ₂	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COCH=CH ₂	
336	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COC ₃ H ₇	Schmp. 102-105°C
337	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CO- 	Schmp. 213-215°C
338	-	3-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CO- 	
339	-	4-Position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOCH ₃	
340	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅	Schmp. 169-171°C
341	2-CN	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₄ H ₉	
342	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COO- 	
343	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COO- 	
344	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COS-C ₄ H ₉	

Verb. Nr.	Q ₂	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
345	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHCO- 	Schmp. 89-94 °C (Zers.)
346	2-CF ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHCO- 	
347	2,3-Cl ₂	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHSO ₂ -CH ₃	
348	2-CF ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-CONHSO ₂ - 	
349	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	C-COCH ₃	
350	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	C-COC ₃ H ₇	Schmp. 100-105 °C
351	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	C-COCH ₃	
352	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	Cl	C-Cl	
353	-	3-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	COOC ₂ H ₅	C-COOC ₂ H ₅	
354	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COO- 	C-COO- 	Glas
355	2-CF ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COO- 	C-COO- 	
356	-	4-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COS- 	COS- 	
357	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	S- 	C-S- 	
358	-	3-Position	H	H	H	CH ₃	H	H	H	1	H	N	
359	2-Cl	5-Position	H	H	CH ₃	-	-	H	H	0	H	N	
360	2-Cl	5-Position	H	CH ₃	CH ₃	-	-	H	H	0	H	N	
361	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N	
362	2-SCN	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH(CH ₃) ₂	N	

Verb. Nr.	O _i	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
363	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ Cl	N	
364	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH=CH ₂	N	³⁰ 1,5854
365	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CCl=CCl ₂	N	
366	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ CN	N	
367	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ CH	N	
369	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ OCH ₃	N	
370	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	N	
371	2-CH ₂ F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ SC ₂ H ₅	N	
372	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ CN	N	
373	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	N	
374	5-CF ₃	2-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	N	
376	2-NO ₂	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
377	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
378	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
379	5-OCH ₃	2-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	
380	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	Schmp. 126-128°C
381	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	Schmp. 146-148°C
382	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	N	Schmp. 128-131°C

Verb. Nr.	Q_1	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	n	R^7	Y
383	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
384	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1		N
385	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1		N
386	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1		N
387	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
388	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
389	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
390	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
391	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ COCH ₃	N
392	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N
394	-	3-Position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N
395	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CHO	N
396	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N
397	2-Cl	5-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	COCH ₃	N
398	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCCl ₃	N
399	2-Cl, 4-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COC ₃ H ₇	N
400	2-C ₂ H ₅	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N
401	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COC(CH ₃) ₃	N

Schmp.)
144,5-146°C

Verb. Nr.	Q_1	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
403	2,3-F ₂	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₂ OCH ₃	N	
404	2-Br	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH=CH ₂	N	
406	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
407	-	4-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	CO- 	N	
408	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	Schmp. / 146-150°C
409	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	Schmp. / 149-152°C
410	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
411	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
412	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
414	2-CF ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
415	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
416	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
418	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₂ - 	N	
419	-	3-Position	H	H	H	H	H	H	H	1	CO- 	N	
420	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
421	2-CH ₃	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	
422	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CO- 	N	

5

10

15

20

25

30

35



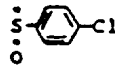


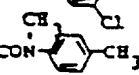



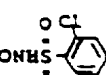
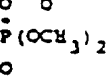
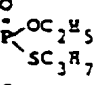
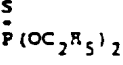
40

45

50

Verb. Nr.	O ₁	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
423	2,6-Cl ₂	4- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	Schmp.) 118-122°C
424	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
425	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
426	-	3- Position	H	H	H	H	CH ₃	H	H	1	COOCH ₃	N	
427	2-F	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₂ H ₅	N	Schmp.) 125-126°C
428	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₂ H ₅	N	
429	2-CH ₃	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₄ H ₉	N	
430	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COOCH ₂ CF ₃	N	
431	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	Schmp.) 135-140°C
432	2-Cl	5- Position	CH ₃	H	H	-	-	H	H	0		N	
433	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
434	2-CF ₂	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
435	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0	COSC ₂ H ₅	N	Schmp.) 191-192°C
436	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
437	2,3-F ₂	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
438	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
439	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
440	2-Cl	5- Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	

55

Verb. Nr.	O _L	Bindungs-Position am Pyridin-Ring	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
441	2- 	6-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
442	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
443	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
444	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CON(CH ₃) ₂	N	Schmp./ 186-188°C
445	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONH- 	N	Schmp./ 120-123°C
446	2-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CON- 	N	
447	2-Cl, 6-F	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHCO- 	N	
448	2-CN	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHCO- 	N	
450	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHS- 	N	
451	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0	CONHS- 	N	
452	-	3-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	n _D ²⁰ /1,5760
453	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	n _D ²⁰ /1,5615
454	2-Cl	5-Position	H	H	H	-	-	H	H	0		N	
456	2-Cl	5-Position	H	H	-	H	H	-	H	1	H	CR	

Neben Tabelle 5 umfassen
 50 Tabelle 7 den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:

55

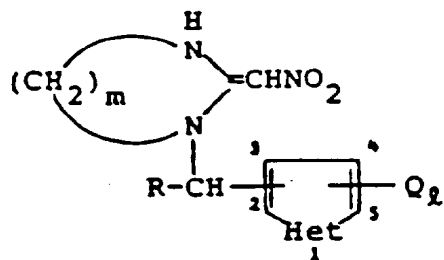
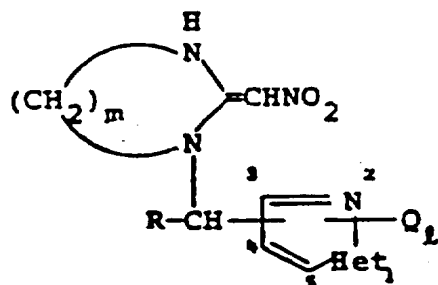
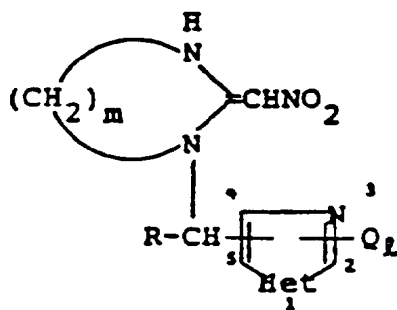


Tabelle 8 den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:



25 Tabelle 9 den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:



und Tabelle 10 den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:

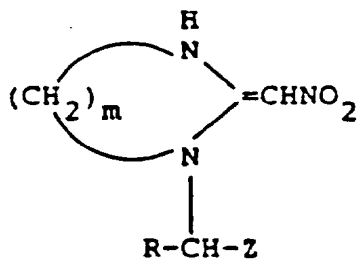
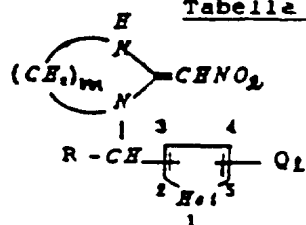


Tabelle 7



Verbin- dung Nr.	H e t	Bindungs-Position des Heterocyclus	Q ₂	R	m	
457	O	2	-	H	2	
458	O	2	-	H	3	Schmp. 194~196°C
459	O	3	-	H	3	
460	S	2	-	H	2	
461	S	2	-	H	3	Schmp. 189~190°C
462	S	3	-	H	3	Schmp. 196~198°C
463	S	3	-	-CH ₃	2	
464	N	2	1-H	H	2	Schmp. 201~205°C
465	N	2	1-H	H	3	Schmp. 183~185°C
466	N	3	1-H	H	3	
467	N	2	1-CH ₃	H	2	
468	N	2	1-CH ₃	H	3	Schmp. 207~213°C
469	N	2	1-C ₂ H ₅	H	2	
470	N	3	1-CH ₃	H	3	
471	O	2	5-CH ₃	H	2	Schmp. 151~152°C
472	O	2	5-CH ₃	H	3	
473	O	3	5-CH ₃	H	2	
474	S	2	5-CH ₃	H	2	
475	S	3	5-CH ₃	H	3	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

476	N	3	1-H, 5-CH ₃	H	3	
477	N	3	1-H, 5-CH ₃	H	2	
478	O	3	2,5-(CH ₃) ₂	H	3	
479	S	3	2,5-(CH ₃) ₂	H	3	
480	O	3	5-F	H	2	
481	O	2	4-Cl	H	2	
482	O	2	5-Cl	H	2	Schmp. 130~131°C
483	O	3	5-Cl	H	3	
484	S	3	5-Cl	H	2	
485	N	3	1-CH ₃ , 5-Cl	H	3	
486	O	3	5-Br	H	2	
487	S	2	5-Br	H	3	Schmp. 184~186°C
488	O	2	4,5-Cl ₂	H	2	
489	S	3	4,5-Cl ₂	H	2	
490	S	2	4,5-Br ₂	H	2	
491	O	2	5-NO ₂	H	2	
492	S	2	4-NO ₂	H	3	
493	S	2	5-NO ₂	H	2	
494	N	3	1-CH ₃ , 5-NO ₂	H	3	
495	O	2	5-CN	H	2	Schmp. 212~215°C
496	O	3	5-CN	H	3	
497	S	3	5-CN	H	2	
498	N	3	1-CH ₃ , 5-CN	H	2	
499	O	2	5-CF ₃	H	2	
500	O	2	5-CHF ₂	H	3	
501	S	3	5-CF ₃	H	3	

502	N	3	1-CH ₃ , 3-CF ₃	H	2	
503	S	2	s-OCH ₃	H	2	
504	O	2	s-SCCH ₃	H	3	
505	S	3	2, s-(SCH ₃) ₂	H	2	Schmp.)
506	O	2	s-SCF ₃	H	2	(143~144°C)
507	O	2	s-SCF ₃	H	3	Schmp.)
						(120~124°C)


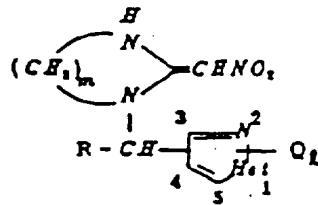
509	O	2	s-O- 	H	2	Schmp.)
						(127~129°C)
510	O	2	s-COOC ₂ H ₅	H	2	
511	S	2	s-CHO	H	2	
512	S	2	4-CH ₃	-CH ₃	2	Schmp.)
						(170~174°C)

Tabelle 8



Verbin- dung Nr.	H	Bindungs- Position des Hetero cyclus	Q_1	R	m	
513	O	3	-	H	3	
514	O	4	-	H	2	
515	O	4	-	H	3	
516	O	4	-	$-CH_3$	2	
517	O	5	-	H	3	
518	O	3	3- CH_3	H	3	Schmp.) 186~188°C
519	O	5	3- CH_3	H	3	Schmp.) 200~201°C
520	O	5	3- C_2H_5	H	2	
521	O	5	3- C_3H_7 -iso	H	2	
522	O	5	3-F	H	3	
523	O	5	3-Cl	H	2	
524	O	5	3-Br	H	2	
525	O	5	3-OH	H	2	
526	O	5	3- NO_2	H	3	
527	O	5	3-CN	H	3	
528	O	5	3- CF_3	H	2	
529	O	5	3- CF_3	H	3	Schmp.) 177~180°C
530	O	5	3- CHF_2	H	2	

5

10

15

20

25

30

35





40

45

50

55

531	O	5	3-CP ₂ Cl	H	2	
532	O	5	3-CH ₂ Cl	H	2	
533	O	5	3-CH ₂ OCH ₃	H	2	
534	O	5	3-CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	H	2	
535	O	5	3-CCl ₃	H	2	
536	O	5	3-OCCH ₃	H	3	
537	O	5	3-OCF ₃	H	2	
538	O	4	2, 5-(CH ₃) ₃ ₂	H	2	
539	S	3	-	H	3	
540	S	4	-	H	2	
541	S	5	-	H	2	
542	S	3	5-CH ₃	H	3	
543	S	5	3-CH ₃	H	2	
544	S	5	3-F	H	2	
545	S	3	5-Cl	H	2	
546	S	5	3-Cl	H	2	
547	S	3	5-Br	H	2	
548	S	5	3-NO ₂	H	3	
549	S	5	3-SCF ₃	H	2	
550	N	5	1-H	H	2	Schmp. 190~193°C
551	N	5	1-H	H	3	
552	N	4	1-H	H	2	Schmp. 196~198°C
553	N	4	1-H	-CH	2	
554	N	4	1-H	H	3	Schmp. 222~225°C
555	N	3	1-CH ₃	H	2	Schmp. 212~215°C
556	N	4	1-CH ₃	H	2	Schmp. 179~180°C
557	N	4	1-CH ₃	-CH	3	

558	N		1-CH ₃	H	2	
559	N		1-C ₂ H ₅	H	2	
560	N		1-C ₂ H ₅	H	3	Schmp.) 145~148°C
561	N		1-C ₃ H ₇	H	3	Schmp.) 99~101°C
562	N		1-C ₃ H ₇ -iso	H	2	
563	N		1-C ₃ H ₇ -iso	H	3	Schmp.) 136~137°C
564	N		1-CH ₂ -CH=CH ₂	H	3	Schmp.) 109~112°C
565	N		1-CH ₂ C≡CH	H	2	
566	N		1-C ₄ H ₉ -tert	H	2	Schmp.) 126~128°C
567	N		1-C ₄ H ₉ -tert	H	3	Schmp.) 153~156°C
568	N		1- 	H	2	Schmp.) 151~153°C
569	N		1- 	E	3	Schmp.) 77~180°C
570	N		1-CH ₂ - 	H	2	Schmp.) 111~113°C
571	N		1-CH ₂ - 	H	3	Schmp.) 159~163°C
572	N		1-CF ₃	H	2	
573	N		1-CH ₂ CF ₃	H	2	
574	N		1-CH ₂ CF ₃	E	2	
575	N		1-H, 3-CH ₃	H	2	Schmp.) 183~185°C
576	N		1-H, 3-CH ₃	H	3	
577	N		1-H, 5-Cl	H	2	
578	N		1-CH ₃ , 5-F	H	2	
579	N		1-CH ₃ , 5-Cl	H	2	Schmp.) 195~198°C
580	N		1-CH ₃ , 5-Cl	H	3	Schmp.) 222~224°C
581	N		1-C ₂ H ₅ , 5-Cl	H	2	

582	N	3	1-C ₃ H ₇ - iso, 5-Cl	H	2	
583	N	5	1-CH ₃ , 5-Cl	H	2	
584	N	3	1-H, 5-CF ₃	H	2	
585	N	3	1-CH ₃ , 5-CF ₃	H	2	
586	N	5	1-CH ₃ , 5-CF ₃	H	2	Schmp.)
587	N	4	1, 3, 5-(CH ₃) ₂	H	3	192-194°C
588	N	5	1-CH ₂ CF ₃	H	2	Schmp.) 163-168°C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

598	0	5	2-Cl	H	2	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
599	0	6	2-Cl	H	3	
600	0	5	2-CP ₃	H	2	
601	0	5	2-SCP ₃	H	2	
602	0	6	2-OCF ₃	H	2	
603	0	5	2,4-(CH ₃) ₂	H	2	
604	0	2	5-COOCH ₃	H	3	
605	5	4	—	H	2	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
606	5	4	—	H	3	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
607	5	8	—	H	2	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
608	5	8	—	—CH ₃	2	
610	5	6	—	H	3	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
611	5	4	2-CH ₃	H	2	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
612	5	4	2-CH ₃	H	3	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$
613	5	5	2-CH ₃	H	2	Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} 213 \sim 216^{\circ}\text{C} \\ 181 \sim 183^{\circ}\text{C} \\ 188 \sim 191^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

614	S	5	2-CH ₃	-CH ₃	2	Schmp. 162 ~ 165 °C
615	S	5	2-CH ₃	-CH ₃	3	Schmp. 190 ~ 194 °C
616	S	5	2-C ₂ H ₅	H	2	Schmp. 191 ~ 192 °C
617	S	5	2-C ₃ H ₇ -i.i.o.	H	3	Schmp. 203 ~ 205 °C
618	S	5	4-CH ₃	H	2	Schmp. 179 ~ 181 °C
619	S	4	2-P	H	2	
620	S	4	2-Cl	H	2	
621	S	4	2-Cl	H	3	
622	S	5	2-P	H	3	
623	S	5	2-Cl	H	2	
624	S	5	2-Cl	H	3	
625	S	5	2-Cl	-CR ₃	3	
627	S	5	2,4-Cl ₂	H	2	
628	S	4	2-NO ₂	H	2	
629	S	5	2-NO ₂	H	3	

5

10

15

20

25

30

35




40

45


50

55

630	S	4	2-CN	H	2	
631	S	5	2-CN	B	2	
632	S	4	2-SC ₂ H ₅	H	3	
633	S	5	2-SH	H	2	
634	S	5	2-SC ₂ H ₅	H	3	
635	S	5	2-SC ₂ H ₅	H	2	
636	S	5	2-SC ₂ F ₅	H	2	
637	S	5	2-SC ₂ F ₅ Cl	H	2	
638	S	5	2-SC ₂ H ₅ CF ₃	H	2	
639	S	5	2-SC ₂ H ₅ C=CCl ₂ Cl	H	2	
640	S	5	2-SCN	H	2	Schmp. (165 ~ 167 °C)
641	S	4	2-NH ₂	H	2	
643	S	4	2-OC ₂ H ₅	H	3	

644	S	5	2-OCF ₃	H	3	Schmp. 169 ~ 172 °C
645	S	5	2-OCF ₃	R	2	Schmp. 158 ~ 159 °C
646	S	5	2-OCF ₂	H	3	Schmp. 239 ~ 240 °C
647	S	5	2-CH ₂ Cl	H	2	Schmp. 169 ~ 173 °C
648	S	5	2-CH ₂ F	R	2	
649	S	5	2-CF ₃	H	2	
650	S	5	2-CF ₃	H	3	
651	S	5	2-CF ₂ CH ₂ F	R	2	
652	S	5	2- 	R	3	
653	S	4	2- 	H	2	
654	S	4	2- 	H	3	
655	N	2	1-H	H	2	
656	N	4	1-H	H	2	
657	N	4	1-H	H	3	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

658	N	2	1-CH ₃	H	2	Schmp. 2 218~252°C
659	N	8	1-CH ₃	R	2	
660	N	2	1-CH ₂ - 	R	2	Schmp. 2 112~115°C
661	N	5	1-H, 1-CH ₃	H	2	
662	N	4	1-H, 2-F	H	3	
663	N	4	1-H, 2-Cl	H	2	
664	N	2	1-H, 4-NO ₂	H	2	
665	N	4	1-H, 2-SCF ₃	H	2	
666	N	4	1, 2-(CH ₃) ₂	H	2	
667	N	4	1-CF ₃ , 2-CF ₃	U	2	
668	O	2	3-COOH	U	3	
669	S	5	2-NHCH ₃	R	2	
670	S	5	2-N(CH ₃) ₂	U	3	Schmp. 2 188~191°C
671	S	5	2-NHCCF ₃	U	2	
672	S	5	2-CH ₃	U	4	

5

10

15

20

25

30

35

40

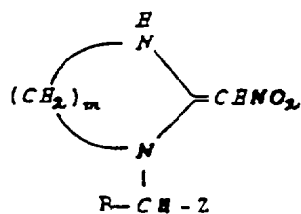
45

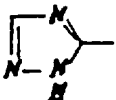

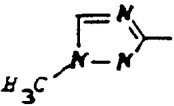
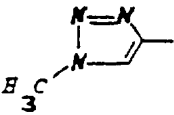
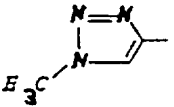
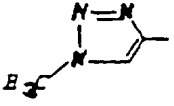
50

55

676	S	3	2-SOCH ₃	H	2	Schmp } 118~160°C
677	S	3	2-SO ₂ CH ₃	H	2	Schmp } 130~155°C
678	S	3	2-N(CR ₃) ₂	H	2	
679	S	3	2-SCH ₃	H	2	
680	S	6	2-Br	H	3	

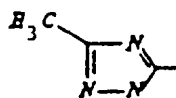
Tabelle 10



Verbin- dung Nr.	Z	R	m	
681		H	2	Schmp.) 206-210°C
682		H	3	
683		H	2	Schmp.) 265-267°C
684		H	2	
685		H	3	
686		-CH ₃	2	

5

687

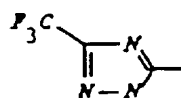


H

2

10

688

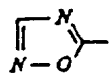


H

2

15

689



H

2

690

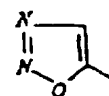


H

3

20

691

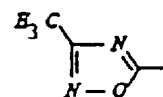


H

2

25

692



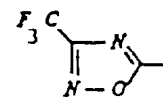
H

2

Schmp. \rightarrow
221-225°C

30

693

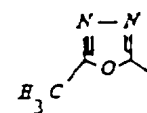


H

2

35

694



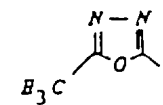
H

2

Schmp. \rightarrow
178-180°C

40

695



H



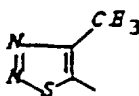
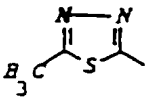
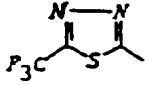
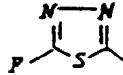
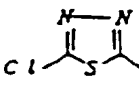
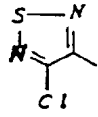

3

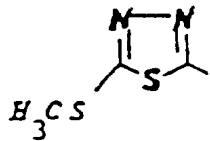
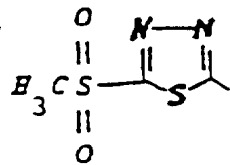
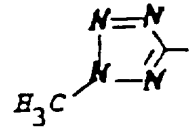
45

50

55

696		H	2	
697		H	2	
698		B	2	
699		H	2	
700		B	2	
701		H	3	
702		-CH ₃	2	
703		H	2	
704		-CH ₃	3	
705		H	2	Schmp. (188-190°C)

5	706		H	3	Schmp. (207-210°C)
10	707		H	2	
15	708		H	2	
20	709		H	2	
25	710		H	3	
30	711		H	2	
35	712		H	2	
40	713		H	2	
45	714		H	2	

5	715		H	2	
10	716		H	2	
15	717		H	2	
20					

25

30

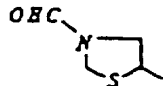
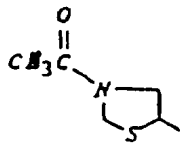

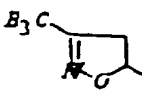
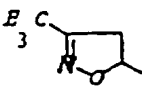
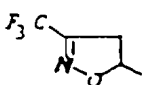
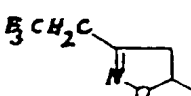
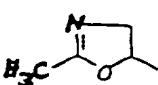
35

40

45

50

55

5				
10	739		H	2
15	740		H	3
20				
25	743		H	2
30	744		H	2
35	745		H	3
40	746		H	2
45	747		H	2
50	748		H	3
55				

Schmp. 212-215°C

5

10

15

20

25

30

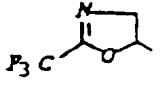
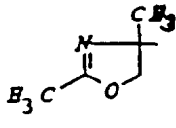
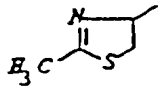
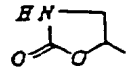
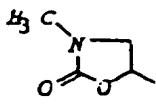
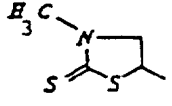
35


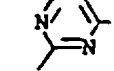
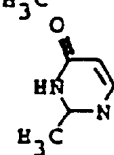
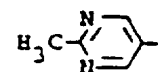
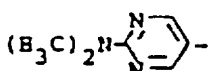
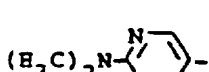
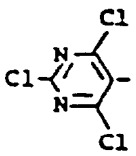


40


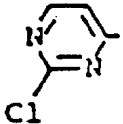
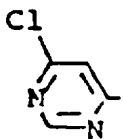
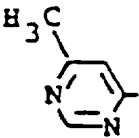
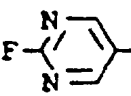
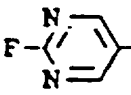
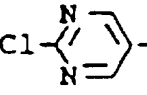
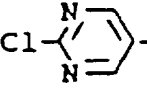
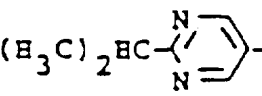
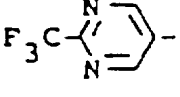
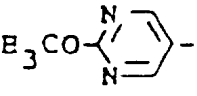
45

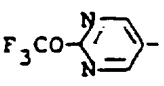
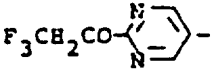
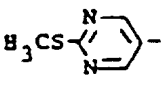
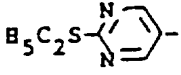
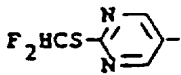
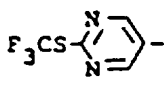
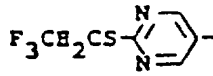
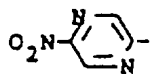
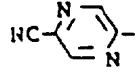
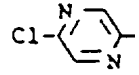
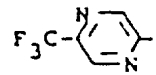
50

55

749		H	2	
750		H	2	
751		H	2	
752		H	2	
753		H	2	
754		H	2	

755		H	2	Schmp. 185-187°C
756		H	2	Schmp. 216-217°C
757		H	3	
758		H	2	Schmp. 188-189°C
759		H	2	Schmp. 200-203°C
760		H	3	Schmp. 219-222°C
761		H	2	
762		H	2	Schmp. 259-260°C
763		-CH ₃	2	Schmp. 173-174°C

5	764		H	2	Schmp. 216-218°C
10	765		H	2	
15	766		H	2	
20	767		H	3	
25	768		H	2	
30	769		H	3	
35	770		H	2	
40	771		H	3	
45	772		H	2	
50	773		H	2	
55	774		H	2	

776		H	2
777		H	3
778		H	2
779		H	2
780		H	2
781		H	2
782		H	2
783		H	2
784		H	3
785		H	2
786		H	2

5

10

15


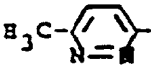



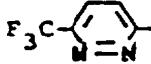

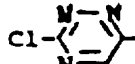
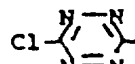
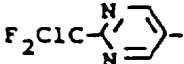
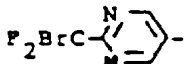
20

25

30

35

40

787		H	2	Schmp. 172-175°C
788		H	3	
789		H	2	
790		H	2	
791		H	3	
792		H	2	
793		H	2	
794		H	2	
796		H	2	
797		H	2	
798		H	2	

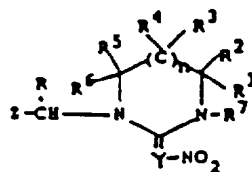
Neben den Tabellen 5 bis 10 umfaßt Tabelle 11 den Fall, in dem X N-R⁷ ist.

45

50

55

Tabelle 11



Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
803		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	Schmp. (119-150°C)
804		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
805		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
806		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
807		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
808		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
809		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
810		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
811		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
812		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
813		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	Schmp. (113-128°C)
814		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	

5

10

15

20

25

30

35

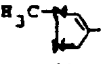




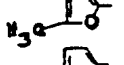









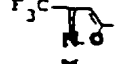





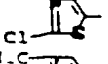

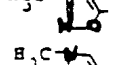


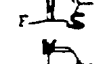




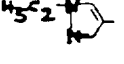
40

45

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
815		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
816		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
817		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
818		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Schmp.) (141-145°C)
819		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
820		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
821		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
822		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
823		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
824		CH ₃	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
825		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
826		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
827		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Schmp.) (181-183°C)
828		H	H	H	H	H	H	H	1	H	N	
829		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
830		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
831		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Schmp.) (142-144°C)
832		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	
833		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	Schmp.) (216-219°C)
834		H	H	H	-	-	H	H	0	H	N	

50

55

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
835		H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1	H	CH	Schmp. 210-213°C
836		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₃	CH	
837		H	H	H	H	H	H	H	1	C ₂ H ₅	CH	
838		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
839		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
840		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
841		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	Schmp. 154-156°C
842		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ - 	CH	Glas
843		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	n _D ²⁰ 1,5980
844		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ - 	CH	
845		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ - 	CH	
846		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
847		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₂ - 	CH	
848		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-COOC ₂ H ₅	Schmp. 153-155°C
849		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-COO- 	
850		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-COO- 	
851		H	H	H	H	H	H	H	1	H	C-CO(CH ₂) ₃ CH ₃	
852		H	H	H	-	-	H	H	0	H	C-S- 	
853		H	H	H	-	-	H	H	0	CH ₃	N	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Verd. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y	
854		H	H	H	-	-	H	H	0	C(CH ₃) ₃	N	
855		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ SCH ₃	N	
856		H	H	H	H	H	H	H	1	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	N	
858		H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N	
859		H	H	H	H	H	H	H	1	CHO	N	
860		H	H	H	H	H	H	H	1	COCH ₃	N	
862		H	H	H	-	-	H	H	0	CO-C ₆ H ₄ -NO ₂	N	
863		H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₃	N	Schmp. (134-136°C)
864		H	H	H	-	-	H	H	0	CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	N	
865		H	H	H	-	-	H	H	0	CO-C ₆ H ₃ (Cl) ₂	N	
866		H	H	H	-	-	H	H	0	COCH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	N	
867		H	H	H	-	-	H	H	0	COOC ₂ H ₅	N	
868		H	H	H	H	H	H	H	1	COS-C ₆ H ₄ -Cl	N	
869		H	H	H	-	-	H	H	0	COO-C ₆ H ₅	N	
870		H	H	H	-	-	H	H	0		N	Schmp. (156-158°C)
371		H	H	H	H	H	H	H	1		N	

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	R ⁷	Y
872		H	CH ₃	H	—	—	H	H	0	H	CH
873		H	H	H	—	—	H	H	0	H	
874		H	H	H	—	—	H	H	0	H	
875		H	H	H	—	—	H	H	0	CH ₃	H
876		H	H	H	—	—	H	H	0	COCH ₂ OCH ₃	H
878		H	H	H	—	—	H	H	0		H
879		H	H	H	—	—	H	H	0		H
880		H	H	H	—	—	H	H	0		H
881		H	H	H	—	—	H	H	0		H

Tabelle 12 umfaßt den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:

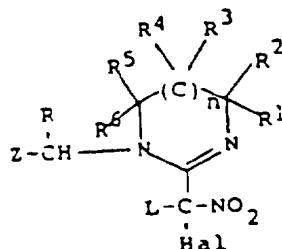
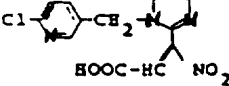
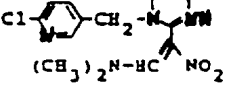


Tabelle 12

Verb. Nr.	Z	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	n	L	Hal	
882		H	H	H	-	-	H	H	0	Cl	Cl	
883		H	H	H	-	-	H	H	0	Cl	Cl	
884		H	H	H	-	-	H	H	0	Br	Br	Schmp. > 140-143°C (Zers.)
885		H	H	H	-	-	H	H	0	Cl	Br	

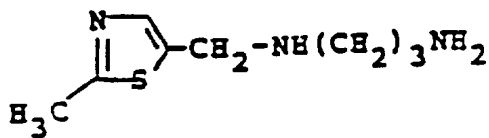
Tabelle 13 umfaßt den Fall, in dem die Verbindungen der Formel (I) durch die folgende Formel dargestellt werden:

Tabelle 13

Verb. Nr.	Verbindungen
886	 BOOC-HC-NO_2
887	 $(\text{CH}_3)_2\text{N-HC-NO}_2$

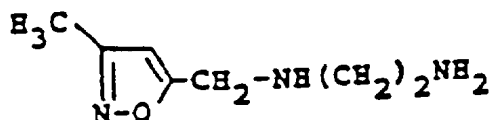
Typische Beispiele für die Synthese der Zwischenprodukt-Verbindungen der Formel (II) sind im Folgenden angegeben.

35 Beispiel 36



45 Trimethylenediamin (37 g) wurde in 120 ml Acetonitril gelöst, und eine Lösung von 14,8 g 5-Chloromethyl-2-methylthiazol in 30 ml Acetonitril wurde tropfenweise bei 10 °C bis 15 °C dazugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung eine Weile bei 30 °C bis 40 °C gerührt, und danach wurden 8 g einer 50-proz. wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung hinzugefügt. Anschließend wurden die flüchtigen Materialien bei einer Bad-Temperatur von weniger als 50 °C unter 6,67 mbar (5 mmHg) entfernt. Die anorganischen Stoffe
 50 wurden aus dem Rückstand durch Filtration entfernt, wonach 16,7 g N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-trimethylenediamin (Reinheit etwa 90 %) als farbloses Öl erhalten wurden. n_D^{22} : 1,5126.

Beispiel 37



5

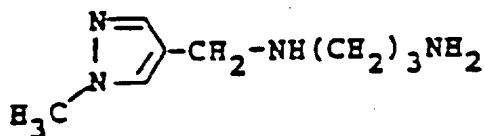
Ethylendiamin (30 g) wurde in 120 g Acetonitril gelöst, und eine Lösung von 17,6 g 5-Bromomethyl-3-methylisoxazol in 30 ml Acetonitril wurde tropfenweise bei 5 °C bis 10 °C hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 h gerührt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Reaktionssystems nicht über 20 °C anstieg. Danach wurde die Hauptmenge der flüchtigen Stoffe im Vakuum (weniger als 2,67 mbar (2 mmHg)) entfernt, wobei die Bad-Temperatur bei 20 °C gehalten wurde. Dem Rückstand wurde Eiswasser zugesetzt, und die Mischung wurde mit Dichloromethan extrahiert. Die Dichloromethan-Schicht wurde entwässert, und das Dichloromethan wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach 10,0 g N-(3-Methyl-5-isoxazolymethyl)ethylendiamin (Reinheit etwa 95 %) als farbloses Öl erhalten wurden.

15

NMR-Spektrum (δ in CDCl_3): NH, NH_2 : 1,47 (ppm); $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$: 2,23; $-\text{CH}_3$: 2,7; $-\text{CH}_2$: 5,8; Hetero-H: 5,9.

Beispiel 38

20



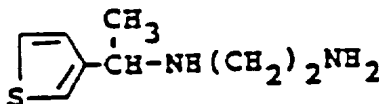
25

Bei Raumtemperatur wurden 11 g 1-Methyl-4-pyrazolcarbaldehyd langsam zu 37 g Ethylendiamin in 150 ml trockenem Acetonitril hinzugefügt. Molekularsieb 4A (ein Produkt der Wako Pure Chemicals, Co.) wurde als Entwässerungsmittel der Lösung zugesetzt. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Acetonitril wurde aus dem Filtrat unter vermindertem Druck abdestilliert. Dem Rückstand wurden 100 ml Ethanol zugesetzt, und anschließend wurden 4 g Natriumborhydrid nach und nach bei Raumtemperatur hinzugefügt. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, und das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Zu dem Rückstand wurde Wasser gegeben, und die Mischung wurde mit Dichloromethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde aus der Dichloromethan-Schicht abdestilliert, und der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wonach 10 g N-(1-Methyl-4-pyrazolymethyl)-trimethylendiamin als farbloses Öl erhalten wurden. Sdp. 120-125 °C/1,07 mbar (0,8 mmHg).

35

Beispiel 39

40



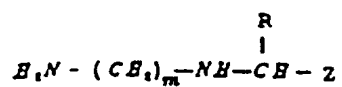
45




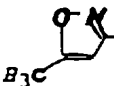

Eine Lösung aus 12,6 g 3-Acetylthiophen, 30 g Ethylendiamin und 150 ml Benzol wurde unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, wobei das Wasser als Azeotrop entfernt wurde. Als keine Wasser-Bildung mehr zu beobachtet war, wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Ethanol (100 ml) wurde dem Rückstand zugesetzt, und anschließend wurden 4 g Natriumborhydrid nach und nach hinzugefügt. Die Mischung wurde dann 2 h bei 40 °C gerührt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Eine kleine Menge anorganisches Material wurde aus dem Rückstand entfernt. Die anschließende Vakuumdestillation lieferte 8,2 g N-[1-(3-Thienyl)ethyl]ethylendiamin. Sdp. 102-105 °C/4,67 mbar (3,5 mmHg).

55

Neue Verbindungen der Formel (II), die nach den gleichen Verfahren erhalten wurden, wie sie in den Beispielen 36 bis 39 beschrieben wurden, sind im Folgenden aufgeführt.

Tabelle 14



Z	R	m	
	H	2	$\pi_{D}^{10} 1, 5, 5, 2, 3$
	H	3	$\pi_{D}^{10} 1, 5, 4, 9, 5$
	H	3	
	H	3	
	H	3	

5

10

15

20

25

30


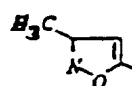
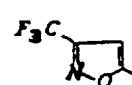
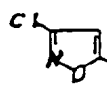





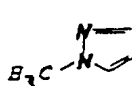
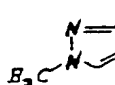
35

40

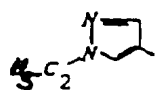
45

50

55

	H	3	
	H	3	
	H	3	n_D^{20} 1,4683
	H	2	
	H	3	
	H	2	n_D^{20} 1,5335
	H	3	n_D^{20} 1,5230
	H	2	
	H	3	
	H	2	Sdp. 125 ~ 127 °C / 1,33 mbar (1 mmHg)
	-CH ₃	2	Sdp. 133 ~ 135 °C / 1,6 mbar (1,2 mmHg)

5

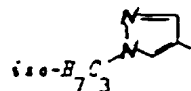


B

3

 $n_D^{20} = 1.5251$

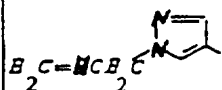
10



B

3

15

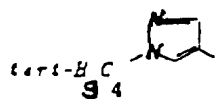


B

3

 $n_D^{20} = 1.5085$

20

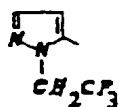


B

2

 $n_D^{20} = 1.5045$

25

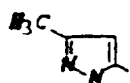


B

2

 $n_D^{20} = 1.4651$

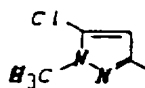
30



B

2

35

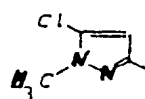


B

2

 $n_D^{20} = 1.4940$

40

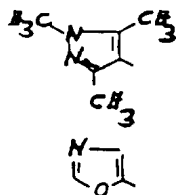


B

3

 $n_D^{20} = 1.4904$

45



B

3

50

55

 $n_D^{25} = 1.5003$

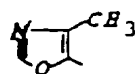
5



H

3

10

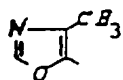


H

2

$$n_D^{27} = 1.5160$$

15



H

3

$$n_D^{27} = 1.5130$$



H

2

$$n_D^{20} = 1.5122$$

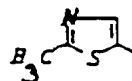
20



H

2

25

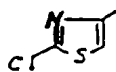


H

2

$$n_D^{24} = 1.5205$$

30

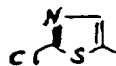


H

2

$$n_D^{24} = 1.5691$$

35



H

3

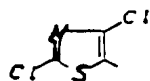
40



H

2

45



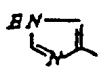


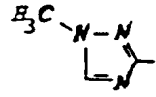



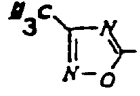
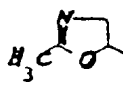
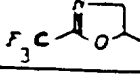
H

2

$$n_D^{20} = 1.5788$$

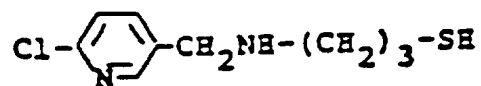
50

55

5		B	3	
		B	2	
10		B	2	
15		B	2	
20		B	2	n ¹⁰ D 1, 5, 4, 5, 7
		B	2	
25		B	3	
30		B	2	
35		B	2	
		B	2	

Beispiel 40

45

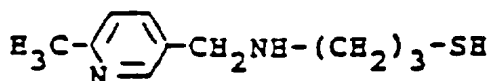


50 Eine Lösung aus 6-Chloronicotinaldehyd (14,2 g), 2-Aminoethanthiol (7,7 g) und Benzol (80 ml) wurde 5 h unter Rühren erhitzt, wobei das Wasser als Azeotrop entfernt wurde. Nach der Reaktion wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert, und weitere flüchtige Stoffe wurden bei 1,33 mbar (1 mmHg) und 70 °C entfernt, wonach 2-(2-Chloro-5-pyridyl)thiazolidin (18 g) als Rückstand erhalten wurde. 10 g 2-(2-Chloro-5-pyridyl)thiazolidin wurden in 100 ml Ethanol gelöst, und Natriumborhydrid wurde hinzugefügt.

55 Unter Rühren wurde die Mischung allmählich erwärmt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und der Rückstand wurde mit Chloroform versetzt. Unlösliche Stoffe wurden durch Filtration abgetrennt, und die Chloroform-Schicht wurde mit Wasser gewaschen und entwässert. Das Chloroform wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach das

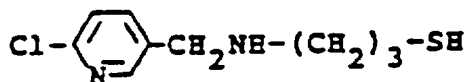
gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-aminoethanthiol (8,3 g) erhalten wurde. n_D^{24} : 1,5917.

Beispiel 41



Eine Lösung aus 6-Methylnicotinaldehyd (12,1 g), 3-Aminopropanthiol (9,1 g) und Benzol (120 ml) wurde 5 h unter Rühren erhitzt, wobei das Wasser als Azeotrop entfernt wurde. Nach der Reaktion wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert, und flüchtige Stoffe wurden bei 1,33 mbar (1 mmHg) und 70 °C entfernt. Als Rückstand wurde 3-Pyridyltetrahydrothiazin (16,5 g) erhalten. Dann wurde 3-Pyridyltetrahydrothiazin (10 g) in 100 ml Ethanol gelöst, und Natriumborhydrid wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Rühren allmählich erwärmt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Chloroform versetzt, und unlösliche Stoffe wurden durch Filtration abgetrennt. Die Chloroform-Schicht wurde mit Wasser gewaschen und entwässert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms unter vermindertem Druck wurde das gewünschte N-(3-Pyridyl)-3-aminopropanthiol (6,2 g) erhalten. n_D^{24} : 1,5733.

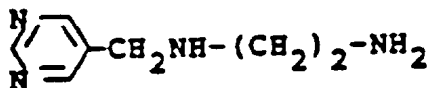
Verbindungen der Formel (II) mit den nachstehenden Formeln wurden nach der gleichen Arbeitsweise wie in den Beispielen 40 und 41 hergestellt:



N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-aminopropanthiol (n_D^{22} : 1,5890).



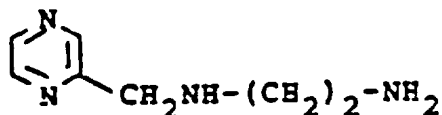
Beispiel 42



Ethylendiamin (60 g) wurde in Benzol (200 ml) gelöst, und 5-Formylpyrimidin (21,6 g) wurde bei Raumtemperatur dazugegeben. Anschließend wurde die Mischung erwärmt und 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei das Wasser als Azeotrop entfernt wurde. Nach der Reaktion wurden das Benzol und das überschüssige Ethylendiamin unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ethanol (200 ml) gelöst. Natriumborhydrid (8,4 g) wurde portionsweise zu dieser Lösung bei Raumtemperatur hinzugefügt, und anschließend wurde die Mischung 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Dichloromethan (100 ml) wurde dem Rückstand zugesetzt, und der in Dichloromethan lösliche Anteil wurde abgetrennt. Aus der Dichloromethan-Schicht wurde das Dichloromethan unter vermindertem Druck abdestilliert, wonach N-(5-Pyrimidinylmethyl)ethylendiamin (25,8 g) als farbloses Öl erhalten

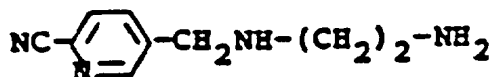
wurde. $n_D^{25} = 1,5532$.

Beispiel 43



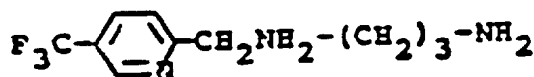
Ethylendiamin (30 g) wurde in Acetonitril (200 ml) gelöst, und Pyrazinylmethylchlorid (12,9 g) wurde tropfenweise bei 5 °C zu 10 °C zu dieser Lösung hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine 50-proz. wäßrige Lösung von Natriumhydroxid (8 g) zugesetzt, und anschließend wurden flüchtige Stoffe bei einer Bad-Temperatur von 60 °C unter 6,67 mbar (5 mmHg) entfernt. Das anorganische Salz wurde dann durch Filtration entfernt. Auf diese Weise wurde N-(Pyrazinylmethyl)ethylendiamin (14,1 g) als farbloses Öl erhalten. $n_D^{20} = 1,5359$.

Beispiel 44



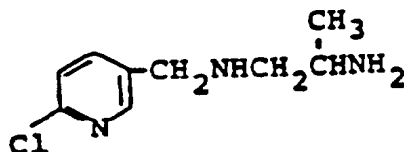
Eine Lösung von 2-Cyano-5-pyridylmethylchlorid (4,6 g) in Acetonitril (20 ml) wurde tropfenweise bei 0 °C bis 5 °C zu einer Lösung von Ethylendiamin (9 g) in Acetonitril (50 ml) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Acetonitril und das überschüssige Ethylendiamin wurden unter vermindertem Druck aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Dem Rückstand wurde Dichlormethan zugesetzt, und der in Dichlormethan lösliche Anteil wurde abgetrennt. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Die flüchtigen Stoffe wurden bei 50 °C und 1,33 mbar (1 mmHg) entfernt, wonach N-(2-Cyano-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (4,5 g) als farbloses Öl erhalten wurde. $n_D^{20} = 1,5718$.

Beispiel 45



5-Trifluoromethylpicolinaldehyd (3,5 g) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Trimethylendiamin (7,4 g) in Benzol (70 ml) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung allmählich unter Rühren erwärmt und danach 2 h zum Rückfluß erhitzt, wobei Wasser als Azeotrop abgetrennt wurde. Das Benzol wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und dann wurde der Rückstand in Ethanol (100 ml) gelöst. Unter Rühren wurde bei 10 °C bis 15 °C Natriumborhydrid (0,9 g) nach und nach hinzugefügt. Die Mischung wurde dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Ethanol wurde bei weniger als 30 °C abdestilliert. Dem Rückstand wurde Dichlormethan zugesetzt, und der in Dichlormethan lösliche Anteil wurde abgetrennt. Das Dichlormethan wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, und die flüchtigen Stoffe wurden bei 1,33 mbar (1 mmHg) und weniger als 60 °C entfernt, wonach N-(5-Trifluoromethyl-2-pyridylmethyl)trimethylendiamin (3,5 g) als farbloses Öl erhalten wurde. $n_D^{20} = 1,4651$.

Beispiel 46



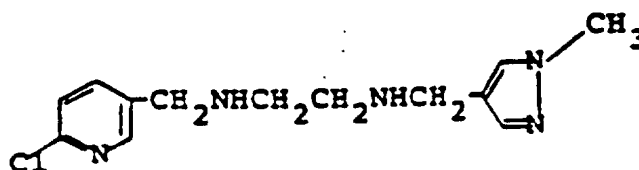
5

Eine Lösung von 8,1 g 2-Chloro-5-chloromethylpyridin in 30 ml Acetonitril wurde tropfenweise im Laufe
 10 von 2 h bei 0 °C unter kräftigem Rühren zu einer Mischung von 14,8 g 1,2-Diaminopropan, 5 g einer 40-
 proz. Natriumhydroxid-Lösung und 100 ml Acetonitril hinzugefügt. Nachdem eine kurze Zeit bei Raumtem-
 peratur gerührt worden war, wurden das Wasser, das Acetonitril und das überschüssige 1,2-Diaminopropan
 unter vermindertem Druck entfernt. Das anorganische Salz wurde unter Saugen aus dem Rückstand
 abfiltriert. Das Filtrat war das gewünschte Produkt, 2-Amino-1-(2-chloro-5-pyridylmethylamino)propan (9,3
 15 g). $n_D^{17} = 1,5450$.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 46 wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:
 N-Methyl-N'-3-pyridylmethylethylendiamin, Sdp. 140 °C/3,33 mbar (2,5 mmHg);
 2-Amino-2-methyl-1-(3-pyridylmethylamino)propan, Sdp. 115 °C/ 2,0 mbar (1,5 mmHg);
 2-Aminomethyl-2-methyl-1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)propan, $n_D^{25} = 1,5109$.

20

Beispiel 47



25

30

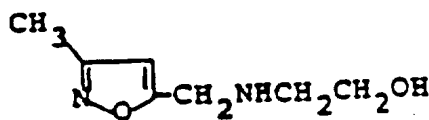
Eine Lösung von 18,6 g N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin und 11 g 1-Methylpyrazol-4-carbal-
 dehyd in 150 ml Benzol wurde auf einem erwärmten Wasserbad gerührt. Nach kurzer Zeit schied sich aus
 der Lösung Wasser ab, was bedeutete, daß die Schiff'sche Base erhalten worden war. Benzol und Wasser
 wurden dann unter vermindertem Druck entfernt, und 100 ml Ethanol wurden dem Rückstand zugesetzt. Zu
 35 der Lösung wurden 3,8 g Natriumborhydrid portionsweise bei Raumtemperatur hinzugefügt, und die
 Mischung wurde 1 d gerührt. Nach dem Entfernen des Ethanols unter vermindertem Druck wurde der
 Rückstand in Dichloromethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Behandlung der Dichloromethan-
 Lösung in der üblichen Weise ergab das gewünschte Zwischenprodukt, N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-
 methyl-4-pyrazolylmethyl)ethyldiamin als viskoses Öl. Die Ausbeute betrug 23,5 g. $n_D^{20} = 1,5655$.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 47 wurden beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt:
 N-(3-Pyridylmethyl)-N'-(2-chloro-5-pyridylmethyl)ethyldiamin, $n_D^{20} = 1,5846$.
 N-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-N'-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)trimethyldiamin, $n_D^{20} = 1,5224$.

40

Beispiel 48

45



50

Eine Lösung von 7 g 5-Bromomethyl-3-methylisoxazol in 20 ml Acetonitril wurde tropfenweise unterhalb
 von 10 °C zu einer Lösung von 12,2 g 2-Aminoethanol in 100 ml Acetonitril hinzugefügt. Nachdem eine
 55 Weile bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden das Acetonitril und das überschüssige 2-Aminoet-
 hanol unter vermindertem Druck entfernt. Chloroform wurde dem Rückstand zugesetzt, und die Mischung
 wurde mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen. Die Behandlung der Chloroform-Lösung in der üblichen
 Weise lieferte das gewünschte 2-(3-Methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanol. Die Ausbeute betrug 4,4 g. n_D^{25}

= 1,5130.

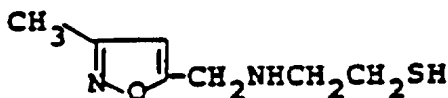
In der gleichen Weise wie in Beispiel 48 wurden beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt:

N-(2-Chloro-5-pyridylmethylamino)propanol,

$n_D^{27} = 1,5391$.

5 N-(4-Pyridylmethyl)ethanolamin, Sdp. 148-150 °C/ 4 mbar (3 mmHg).

Beispiel 49



15

Zu einer Lösung von 15,6 g 2-(3-Methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanol in 100 ml Chloroform wurden eine katalytische Menge Pyridin und sodann 15 g Thionylchlorid bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 30 min zum Rückfluß erhitzt, und das Abdampfen des flüchtigen Materials im Vakuum ergab die rohe chlorierte Verbindung in Form ihres Hydrochlorids. Schmp. 136-139 °C.

20

Eine ethanolische Kaliumhydrogensulfid-Lösung wurde hergestellt durch Sättigen einer Lösung von 13,4 g Kaliumhydroxid in 120 ml Ethanol mit Hydrogensulfid-Gas. Zu der erhaltenen Lösung wurde das obige Chlorid-Hydrochlorid bei 25 °C bis 30 °C unter Rühren portionsweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich langsam und wurde dann 2 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur wurde das anorganische Salz rasch unter Saugen abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde aus dem Filtrat unter vermindertem Druck entfernt, wonach 2-(3-Methyl-5-isoxazolylmethylamino)ethanthiol (12,9 g) als Öl erhalten wurde. $n_D^{25} = 1,5490$.

25

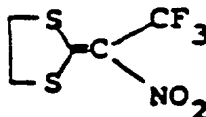
In der gleichen Weise wie in Beispiel 49 wurde beispielsweise die folgende Verbindung hergestellt:

2-(2-Methyl-5-pyrazinylamino)ethylmercaptan,

$n_D^{25} = 1,5581$.

30

Beispiel 50

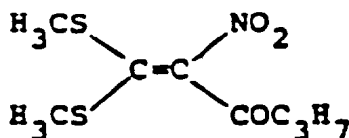


40

2,72 g Ethylentrithiocarbonat und 2,52 g Dimethylsulfat wurden miteinander vermischt und 1 h auf 100 °C erhitzt. 10 ml Essigsäure und 2,02 g Triethylamin wurden dem entstandenen 2-Methylmercapto-1,3-dithiolaniummethylsulfat hinzugefügt. Danach wurden 2,6 g 2,2,2-Trifluoronitroethan unter Kühlung in einem Eisbad zu der Mischung hinzugefügt. Die gesamte Mischung wurde langsam auf 100 °C aufgeheizt und 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurden 100 ml Wasser zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert, wonach 1-Nitro-2,2-ethylendimercapto-1-trifluoromethylethylen erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 4,35 g. Schmp. 130-133 °C.

45

Beispiel 51

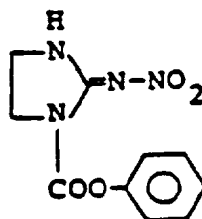


55

Zu einer Lösung von 13,1 g 1-Nitro-2-pentanon in 200 ml Dimethylsulfoxid in 100 ml Chloroform wurden bei 10 °C bis 20 °C tropfenweise 44 g einer 20-proz. Natriumhydroxid-Lösung hinzugefügt. Danach wurden 12 g Kohlenstoffdisulfid tropfenweise bei 10 °C zu der Lösung hinzugegeben, und die Mischung wurde 2 h bei 0 °C bis 10 °C erhitzt. In die Mischung wurden unter Eiskühlung 57 g Methyljodid eingetropft, und danach wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde sie in Eiswasser gegossen, und die organische Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Der Extrakt wurde einige Male mit Wasser gewaschen, und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Chromatographie an einer Silicagel-Säule gereinigt, wonach das gewünschte 1-Butyryl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 3,0 g. $n_D^{22} = 1,5880$.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 51 wurde beispielsweise die folgende Verbindung hergestellt: 1-Benzolsulfonyl-1-nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen, $n_D^{20} = 1,5868$.

Beispiel 52



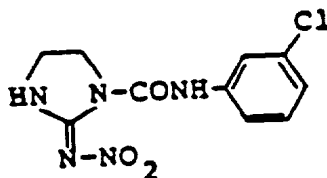
2,5 g Natriumhydrid (60 % in Öl) wurden in kleinen Anteilen zu einer Lösung von 3,9 g 2-Nitroiminoimidazolidin in trockenem Dimethylformamid hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung gerührt, bis die Entwicklung von Wasserstoff-Gas beendet war. Die Mischung wurde auf -5 °C gekühlt, und 4,7 g Phenylchloroformiat wurden tropfenweise unterhalb von 0 °C hinzugefügt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, auf pH 7 eingestellt und mit Dichloromethan extrahiert. Die nach dem Entfernen des Dichloromethans zurückbleibenden weißen Kristalle wurden mit Ether gewaschen, wonach 1-(Phenoxycarbonyl)-2-nitroiminoimidazolidin im Gewicht von 5,1 g erhalten wurden. Schmp. 171-175 °C.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 52 wurden beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt:

1-(2-Methyl-5-nitrobenzolsulfonyl)-2-(nitroimino)imidazolidin, Schmp. 193-197 °C.

1-(2,4-Dichlorobenzoyl)-2-(nitroimino)imidazolidin, Schmp. 184-186 °C.

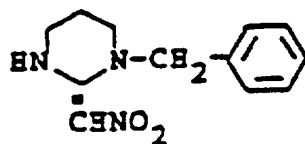
Beispiel 53



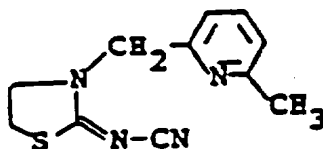
Eine Lösung von 3,9 g 2-Nitroimidazolidin und 4,6 g 3-Chlorophenylisocyanat in 80 ml trockenem Acetonitril wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur wurden die ausgefallenen Kristalle filtriert und mit Ether gewaschen, wonach das gewünschte 1-(3-Chlorophenylcarbamoyl)-2-nitroiminoimidazolidin erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 4,7 g. Schm. 214-216 °C.

Verwendungsbeispiele

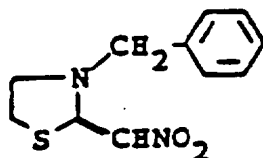
Vergleichs-Verbindung A-1:



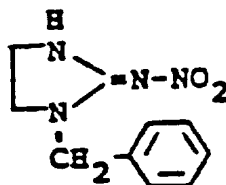
(die in der DE-A- 2 514 402 beschriebene Verbindung);
Vergleichs-Verbindung A-2:



gemäß JP-A- 196 877/1984 = DE-A- 3409801 referiert in C.A. 1985, 78864 d
Vergleichs-Verbindung A-3:



(die in dem gleichen Patent-Dokument wie oben beschriebene Verbindung);
Vergleichs-Verbindung A-4:



(die in Can. J. Chem. 38, S. 1787-1796, beschriebene Verbindung).

Beispiel 54

Test an gegen Organophosphor-Mittel resistenten *Nephotettix cincticeps*:

Herstellung eines Test-Präparats:

Lösungsmittel: Xylol

3 Gew.-Teile

Emulgator: Polyoxyethylen-
alkylphenylether

1 Gew.-Teil

Zur Herstellung eines geeigneten Test-Präparats wurde 1 Gew.-Teil der aktiven Verbindung mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthält, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

Auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfe von 12 cm Durchmesser gepflanzt waren, wurden pro Topf 10 ml der mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte Wirkstoff-Konzentration aufweisenden Lösungen, die wie oben angegeben hergestellt wurden, gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden Topf wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt; 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nephotettix cincticeps*, die gegen Organophosphor-Insektizide resistent waren, wurden unter jedem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt und das Vernichtungsverhältnis berechnet.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 22, 26, 27, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 65, 66, 75, 76, 105, 164, 290, 304, 323, 336, 340, 396, 409, 431, 444, 453, 518, 556, 612, 623, 624, 705, 706, 755, 762, 813, 827, 831, 884 ein Vernichtungsverhältnis von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 8 ppm zeigten.

Im Gegensatz dazu zeigten im Vergleich die Verbindung A-1 ein Vernichtungsverhältnis von 65 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm, die Verbindung A-2 ein Vernichtungsverhältnis von 40 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm und ein Vernichtungsverhältnis von 0 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm, die Verbindung A-3 ein Vernichtungsverhältnis von 0 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm und die Verbindung A-4 ein Vernichtungsverhältnis von 30 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm,

20 Beispiel 55

Test an Laternenträgern

Eine mit Wasser verdünnten, eine vorbestimmte Wirkstoff-Konzentration aufweisende Lösungen, die wie in Beispiel 54 hergestellt worden war, wurde in einer Menge von 10 ml pro Topf auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe gesprüht, die in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden Topf wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von *Nilaparvata lugens* Stal eines Stammes, der Resistenz gegen Organophosphor-Chemikalien zeigte, wurden unter jedem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und 2 Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt. Das Vernichtungsverhältnis wurde berechnet.

In der gleichen Weise wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet für *Sogatella furcifera* Horvath und organophosphorresistente *Laodelphax striatellus* Fallen.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 29, 35, 37, 39, 43, 65, 70, 75, 79, 146, 164, 230, 303, 308, 324, 331, 350, 396, 409, 424, 453, 518, 529, 550, 556, 579, 612, 623, 624, 649, 701, 705, 706, 755, 756, 758, 848 ein Vernichtungsverhältnis von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm gegen jeden der Laternen-träger zeigten.

Im Gegensatz dazu Zeigten im Vergleich die Verbindung A-1 bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm ein Vernichtungsverhältnis von 50 % gegen *N. lugens* und von 40 % gegen *S. furcifera* und *L. Striatellus*, die Verbindung A-2 bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm ein Vernichtungsverhältnis von 30 % gegen *N. lugens*, von 20 % gegen *L. Striatella* und von 50 % gegen *S. furcifera* und bei einer Wirkstoff-Konzentration von 40 ppm ein Vernichtungsverhältnis von 0 % gegen jeden der Laternen-träger, die Verbindung A-3 bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm ein Vernichtungsverhältnis von 0 % gegen jeden der Laternen-träger und die Verbindung A-4 bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm ein Vernichtungsverhältnis von 100 % gegen *N. lugens* und von 0 % gegen *S. furcifera* und *L. Striatellus*.

Beispiel 56

Test an gegen Organophosphor-Mittel resistenten *Myzodes persicae* (grünen Pfirsichblattläusen):

Test-Verfahren:

5 Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphor-Chemikalien und Carbamat-Chemikalien Resistenz zeigten, wurden auf Setzlingen von Eierfrüchten (schwarzen länglichen Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen mit einem Durchmesser von 15 cm gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine wie in Beispiel 54 hergestellte wäßrige Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration in genügender Menge mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Pflanzen aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28° C stehen gelassen. 24 Stunden nach dem Sprühen wurde das Vernichtungsverhältnis berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test als Doppelbestimmung durchgeführt.

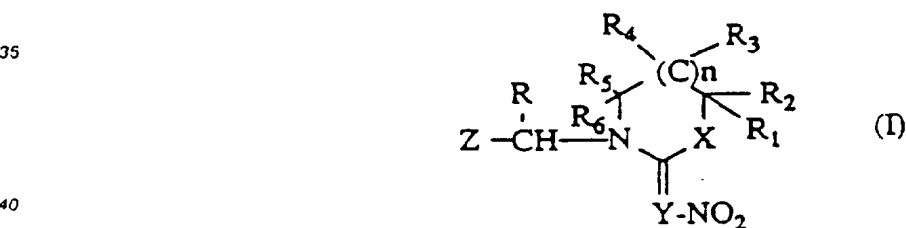
15 Als Ergebnis wurde gefunden, daß beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 71, 74, 75, 98, 105, 164, 230, 231, 373, 396, 409, 518, 529, 550, 556, 579, 612, 623, 624, 649, 705, 706, 755, 756, 758, 763, 831 ein Vernichtungsverhältnis von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm zeigten.

Im Gegensatz dazu zeigten im Vergleich
die Verbindung A-1 ein Vernichtungsverhältnis von 80 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 1 000 ppm und von 30 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm
20 die Verbindung A-3 ein Vernichtungsverhältnis von 60 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 1 000 ppm und von 0 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm und
die Verbindung A-4 ein Vernichtungsverhältnis von 60 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 1 000 ppm und von 0 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm.

25 Die Beispiele 54, 55 und 56 sind typische Beispiele für insektizide Verwendungen, und die Verbindungen der vorliegenden Erfindungen, die hierfür beispielhaft gewählt wurden, sind ebenfalls typische Beispiele.

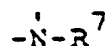
Patentansprüche

30 1. Verwendung von heterocyclischen Verbindungen der Formel (I)

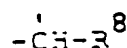


zur Bekämpfung von Schadinsekten, wobei in der Formel I

45 n 0 oder 1 bezeichnet,
 R^1, R^2, R^5 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom oder eine Methylgruppe bezeichnen,
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom, eine Hydroxy-Gruppe oder eine Methylgruppe bezeichnen,
50 X ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder eine der folgenden Gruppen



55 oder



R⁷

bezeichnet,

ein Wasserstoff-Atom, ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine Hydroxy-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, einer Cyano-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Dimethylamino-Gruppe und Trimethylsilyl bestehenden Klasse, eine Prop-2-enyl-Gruppe die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Propargyl-Gruppe, eine Benzyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Formyl-Gruppe, eine Alkenylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkenyl-Teil mit 2 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzoyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer Trifluoromethyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe, einer Difluoromethoxy-Gruppe, einer Trifluoromethoxy-Gruppe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Benzylcarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Alkoxy carbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Benzoyloxycarbonyl-Gruppe, eine Dimethylaminocarbonyl-Gruppe, eine Phenylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylthio-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Methylcarbonylmethyl-Gruppe, eine Phenacyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, die folgenden Gruppen -CH₂-W oder -CO-W bezeichnen,

worin

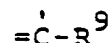
W

eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein oder zwei aus der aus Sauerstoff-Atomen, Schwefel-Atomen und Stickstoff-

Atomen bestehenden Klasse ausgewählte Hetero-Atome enthält und die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom und Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Klasse,

R^8 ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe darstellt,

Y ein Stickstoff-Atom oder die nachstehende Gruppe



bezeichnet,

R^9 ein Wasserstoff-Atom, ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine Hydroxy-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einer Hydroxy-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Cyano-Gruppe, einer Dimethylamino-Gruppe, Alkylcarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen und Alkoxy carbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Klasse, eine Prop-2-enyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe, einem Chlor-Atom und einem Fluor-Atom bestehenden Klasse, eine Alkenylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkenyl mit 2 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, eine Benzoyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methoxy-Gruppe und einer Methyl-Gruppe bestehenden Klasse, eine Alkoxy carbonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenoxy carbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, eine Benzyloxy carbonyl-Gruppe, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, eine Alkylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylthio-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, eine Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylthio-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methyl-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einem Brom-Atom bestehenden Klasse, außerdem

R⁹

R

Z

5

10

15

20

25

30

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶

X

35

40

Y

45

Z

50

stehen darf.

2. Heterocyclische Verbindungen der Formel (I)

55

eine Bis-Form der Formel (I) über eine Methylen-Gruppe zu bilden vermag,

ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe darstellt und eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein bis drei Hetero-Atome ausgewählt aus der aus einem Sauerstoff-Atom, einem Schwefel-Atom und einem Stickstoff-Atom bestehenden Klasse enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, und die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, einer Nitro-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, Alkylsulfinyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein können, die Prop-2-enyl-Gruppe die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Acetamid-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann, Alkoxy-carbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, einer Thiocyanato-Gruppe, einer Propargyl-Gruppe, einer Amino-Gruppe, einer Methylamino-Gruppe, einer Dimethylamino-Gruppe, einer Acetyl-Gruppe, einer Formyl-Gruppe, einer Carboxy-Gruppe, einer Hydroxy-Gruppe, einer Mercapto-Gruppe, Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoff-Atomen, einer Oxo-Gruppe, einer Thioxo-Gruppe, Alkenylthio-Gruppen, die durch ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom und/oder ein Brom-Atom substituiert sind, Alkoxyalkyl-Gruppen mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylaminocarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, Dialkylaminocarbonyl-Gruppen mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Phenyl-Gruppe, einer Phenoxy-Gruppe und einer Benzyl-Gruppe bestehenden Klasse, mit der Maßgabe, daß, wenn gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

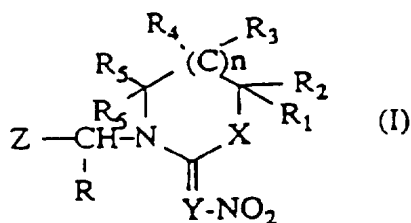


bezeichnet und



bezeichnet, dann

nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kann,



wobei R, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, n, X und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß, wenn R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

X



bezeichnet und

Y



bezeichnet, dann

Z nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kann, stehen darf und

mit der weiteren Maßgabe, daß wenn

R, R¹, R², R⁵ und R⁶ gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

n für 0 steht,

X Schwefel bezeichnet und

Y



bezeichnet, dann

Z nicht für einen gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenkyl, Nitro, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxyl substituierten Pyridylrest stehen darf.

3. Verbindungen der in Anspruch 1 aufgeführten Formel (I),

dadurch gekennzeichnet, daß n, R¹, R², R⁵, R⁶, sowie R³ und R⁴, X, Y wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind,

R⁷ ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe mit 1-4 C-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe, einer Ethoxy-Gruppe, einer Methylthio-Gruppe, einer Ethylthio-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom und einer Trimethylsilyl-Gruppe bestehenden Klasse, eine Allyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Propargyl-Gruppe, eine Benzyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,

eine Formyl-Gruppe, eine Vinylcarbonyl-Gruppe,

eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoff-Atomen, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einer Methoxy-Gruppe,

einer Phenoxy-Gruppe und einem Chlor-Atom bestehenden Klasse,
eine Benzoyl-Gruppe, die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der
ausgewählt ist aus der aus einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe, einer
Trifluoromethyl-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe und einer Nitro-Gruppe bestehenden Klasse,
5 eine Benzylcarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein
Fluor-Atom und/oder ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
eine Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen,
eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-Atom sub-
10 stituiert sein kann,
eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
eine Benzyloxycarbonyl-Gruppe, eine Dimethylaminocarbonyl-Gruppe, eine
Phenylaminocarbonyl-Gruppe,
eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe,
15 eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe und/oder ein Chlor-
Atom substituiert sein kann,
eine Phenylthio-Gruppe,
eine Methylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-Gruppe substituiert sein kann,
20 eine Methylcarbonylmethyl-Gruppe,
eine Phenacyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann,
eine O,O-Diethylthionophosphono-Gruppe,
eine O-Ethyl-S-n-propylthiophosphono-Gruppe,
die folgenden Gruppen -CH₂-W oder -CO-W,
25 W eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein oder zwei aus der aus
Sauerstoff-Atomen, Schwefel-Atomen und Stickstoff-Atomen bestehenden Klasse ausgewählte
Hetero-Atome enthält und die durch ein Fluor-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom und eine
Methyl-Gruppe substituiert sein kann,
R³ ein Wasserstoff-Atom, eine Methyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe
30 darstellt,
R⁹ ein Wasserstoff-Atom, ein Chlor-Atom, ein Brom-Atom, eine Hydroxy-Gruppe, eine Methoxy-
Gruppe,
eine Benzyloxy-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit 1-4 C-Atomen, die durch wenigstens einen
Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der aus einem Fluor-Atom, einem
35 Chlor-Atom, einer Hydroxy-Gruppe, einer Methoxy-Gruppe, einer Cyano-Gruppe,
einer Dimethylamino-Gruppe, einer Acetyl-Gruppe und einer Methoxycarbonyl-Gruppe beste-
henden Klasse,
eine Allyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe,
eine Acetyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Vinylcarbonyl-
40 Gruppe,
eine Allylcarbonyl-Gruppe, eine Benzoyl-Gruppe,
eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit einem Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, die durch ein
Fluor-Atom substituiert sein kann,
eine n-Butylthiocarbonyl-Gruppe, eine Phenoxycarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom
45 und/oder eine Methyl-Gruppe substituiert sein kann, eine Phenylthiocarbonyl-Gruppe, eine
Benzyloxycarbonyl-Gruppe, eine Benzoylaminocarbonyl-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom
substituiert sein kann, eine Phenylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, die durch eine Methyl-
Gruppe substituiert sein kann, eine Methylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe
eine Propylthio-Gruppe, eine Methylsulfonyl-Gruppe, die durch ein Fluor-Atom und/oder ein
50 Chlor-Atom substituiert sein kann, eine Phenylthio-Gruppe, die durch ein Chlor-Atom substitu-
iert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, zusätzlich
R⁹ eine Bis-Form der Formel (I) über eine Methylen-Gruppe zu bilden vermag,
R ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe darstellt und
Z eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe bezeichnet, die ein bis drei Hetero-Atome
55 ausgewählt aus der aus einem Sauerstoff-Atom, einem Schwefel-Atom und einem Stickstoff-
Atom bestehenden Klasse enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, und
die durch wenigstens einen Substituenten substituiert sein kann, der ausgewählt ist aus der
aus einem Fluor-Atom, einem Chlor-Atom, einem Brom-Atom, einer Methyl-Gruppe,

Fluoroalkyl-Gruppen mit 1 bis 2 Kohlenstoff-Atomen, einer Methoxy-Gruppe, einer Methylthio-Gruppe, einer Methylsulfinyl-Gruppe, einer Methylsulfonyl-Gruppe, einer Nitro-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Trifluoromethoxy-Gruppe, einer Trifluoromethylthio-Gruppe, einer Allyl-Gruppe, einer Acetamid-Gruppe, einer Methoxycarbonyl-Gruppe,
 5 einer Acetyl-Gruppe, einer Formyl-Gruppe und einer Carboxy-Gruppe bestehenden Klasse,
 mit der Maßgabe, daß, wenn R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

X



bezeichnet und

Y



bezeichnet, dann

Z nicht für Pyridyl, das durch die oben angegebene Substitution von Z substituiert sein kann, stehen darf,

mit der weiteren Maßgabe, daß wenn R, R¹, R², R⁵ und R⁶ gleichzeitig Wasserstoffatome darstellen,

n für 0 steht,

X Schwefel bezeichnet und

Y



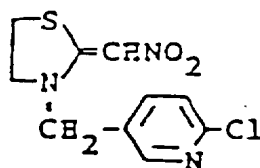
bezeichnet, dann

Z nicht für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Fluoroalkyl(C₁-C₂), Methoxy, Nitro, Trifluormethoxy substituierten Pyridylrest

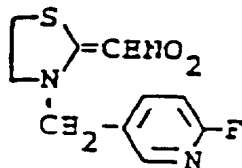
stehen darf.

4. Verbindungen ausgewählt aus

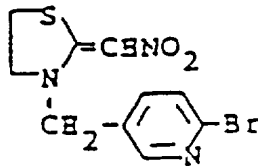
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



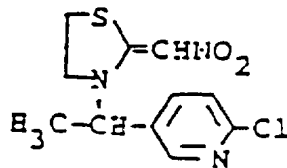
3-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



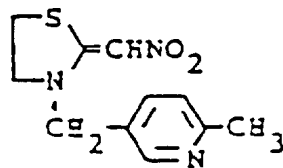
3-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



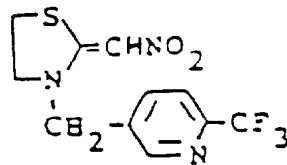
3-[1-(2-chloro-5-pyridyl)ethyl]-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



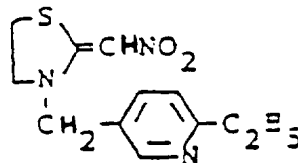
3-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



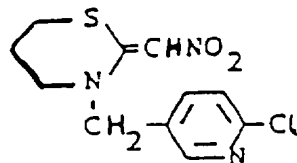
3-(2-Trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)thiazolidin der folgenden Formel



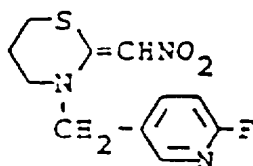
3-(2-Ethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-thiazolidin der folgenden Formel



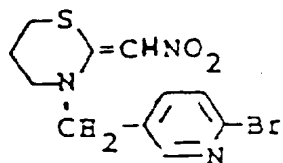
5. Verbindungen ausgewählt aus 3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin der folgenden Formel



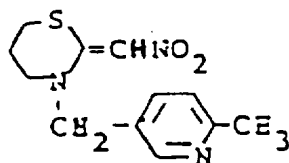
3-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin der folgenden Formel



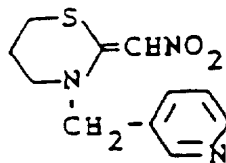
3-(2-Bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin der folgenden Formel



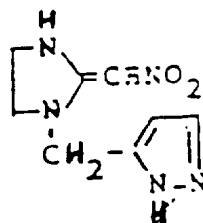
3-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin der folgenden Formel



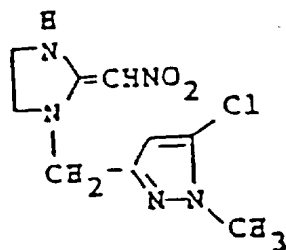
3-(3-Pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)-tetrahydro-2H-1,3-thiazin der folgenden Formel



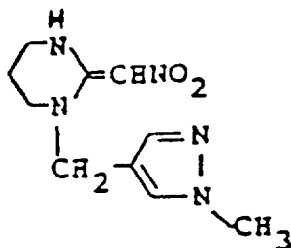
6. Verbindungen, ausgewählt aus
1-(5-Pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



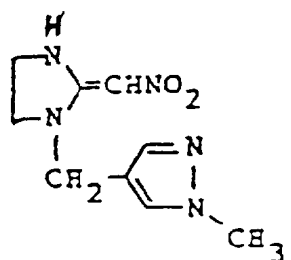
1-(5-Chloro-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



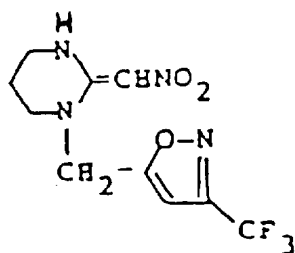
1-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



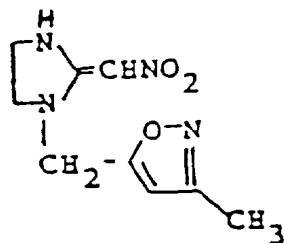
1-(1-Methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



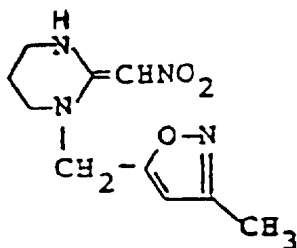
1-(3-Trifluoromethyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



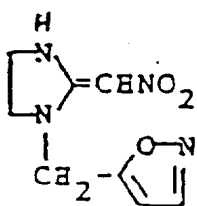
1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



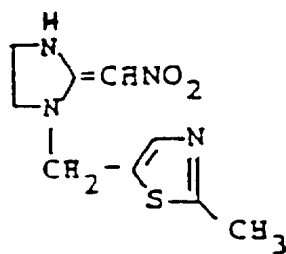
1-(3-Methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



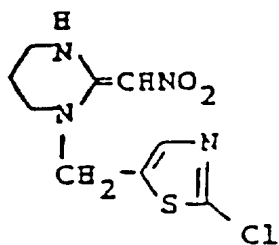
1-(5-Isioxazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



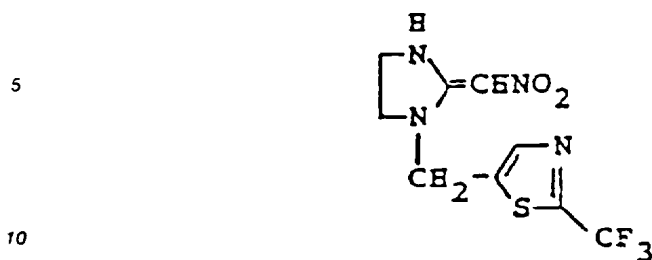
1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



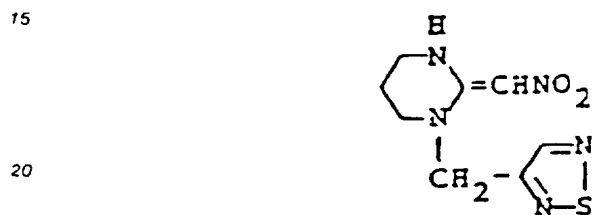
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



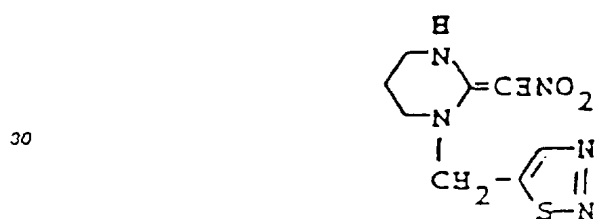
1-(2-Trifluoromethyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



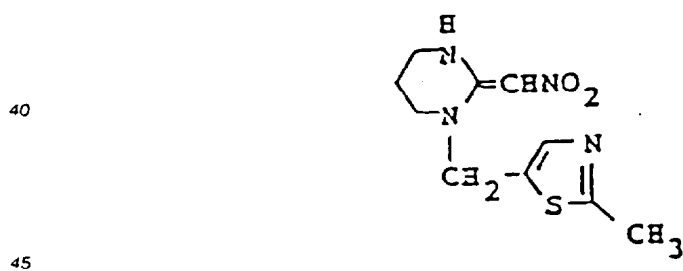
1-(1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



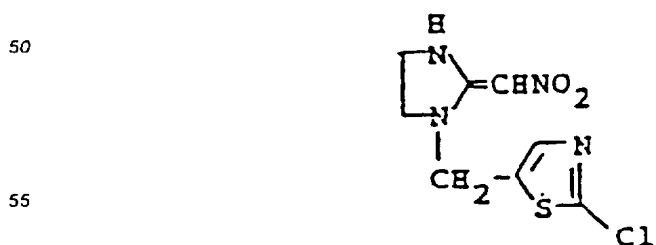
1-(1,2,3-Thiadiazol-5-ylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



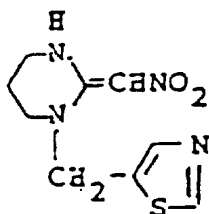
1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel

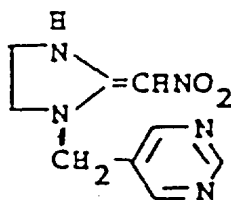


1-(5-Thiazolylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel

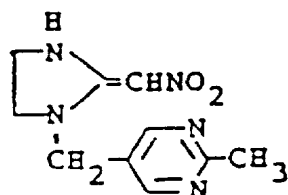


7. Verbindungen, ausgewählt aus

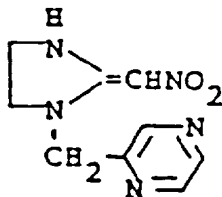
1-(5-Pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



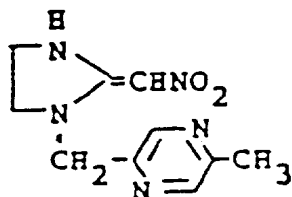
1-(2-Methyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



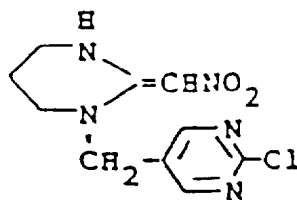
1-(2-Pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



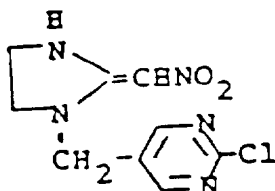
1-(5-Methyl-2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel



1-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel

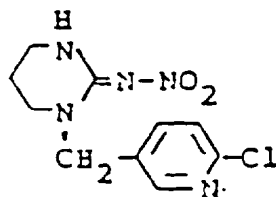


1-(2-Chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel

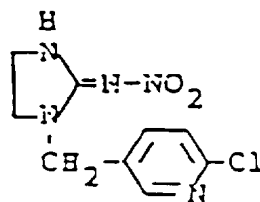


8. Verbindungen, ausgewählt aus

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel

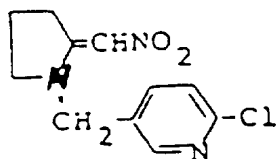


1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin der folgenden Formel

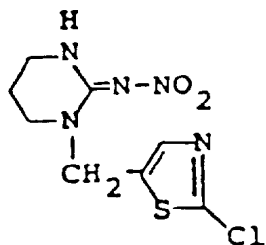


9. Verbindungen, ausgewählt aus

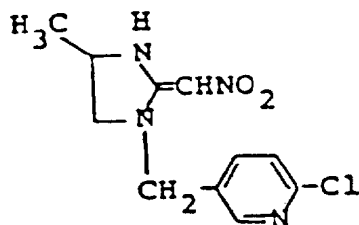
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)pyrrolidin der folgenden Formel



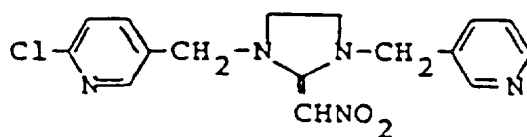
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidin der folgenden Formel



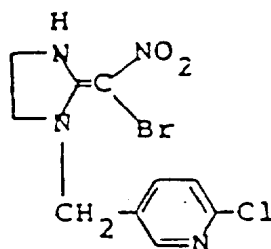
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl) - 2-(nitromethylen)-4-methyl-imidazolidin der folgenden Formel



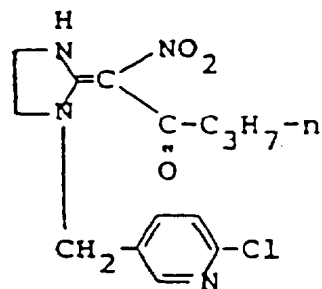
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylen)imidazolidin der folgenden Formel

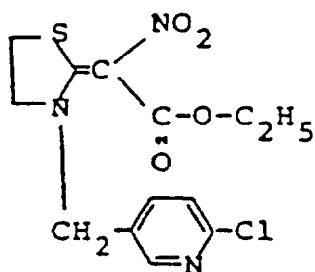


1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-2-oxopentyliden)imidazolidin der folgenden Formel

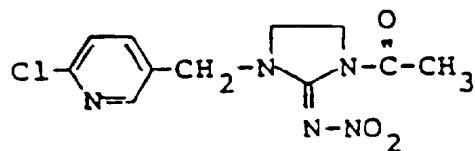


Ethyl-nitro[3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)thiazolidin-2-yliden]acetat der folgenden Formel

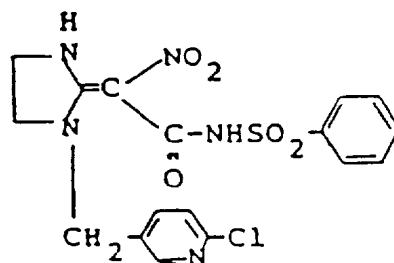




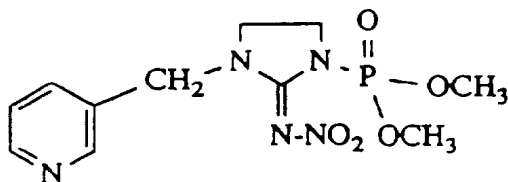
1-Acetyl-3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin der folgenden Formel



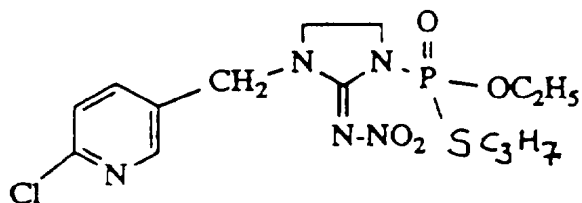
N-Phenylsulfonyl-nitro-[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-yliden]acetamid der folgenden Formel und



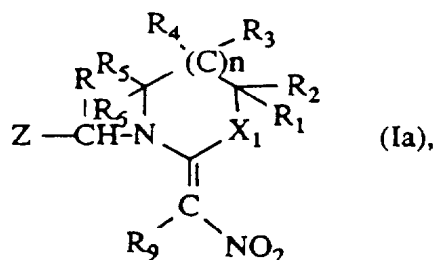
10. Verbindungen ausgewählt aus



und



11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Anspruchs 2 der Formel (Ia)

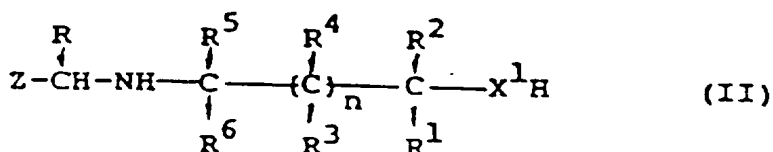


in der

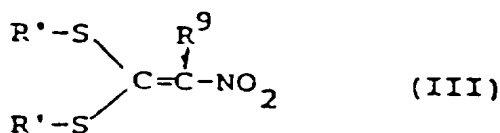
n R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, R⁹ und Z die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,
X¹ ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder die folgende Gruppe -N-R¹⁰ bezeichnet und
R¹⁰ die für R⁷ gemäß Anspruch 2 mit Ausnahme von
Acyl-Gruppen einschließlich Sulfonyl-Gruppen angegebene Bedeutung bezeichnet,

dadurch gekennzeichnet, daß man

die Verbindungen der Formel (II)

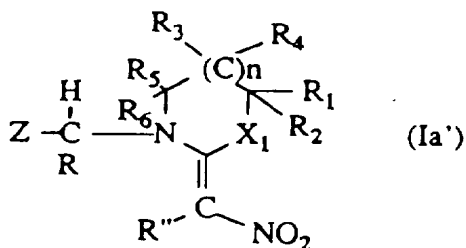


in der n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, X¹ und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den Verbindungen der Formel (III)



in der R' eine Niederalkyl- oder Benzyl-Gruppe bezeichnet oder die beiden R' zusammen mit den zwei Schwefel-Atomen, an die sie gebunden sind, einen Ring bilden können, und R⁹ die gleiche Bedeutung hat, wie sie oben angegeben ist, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel, umsetzt.

45 **12.** Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 2 der Formel (Ia')



worin n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R und Z die in Anspruch 2 angegebene Bedeutungen haben,

X₁ ein Schwefel-Atom, ein Sauerstoff-Atom oder die folgende Gruppe -N-R¹⁰ bezeichnet und

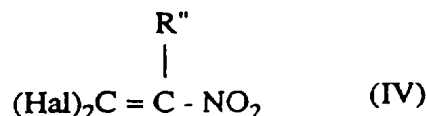
R^{10} die für R^7 gemäß Anspruch 2 mit Ausnahme von Acylgruppen einschließlich Sulfonyl-Gruppen angegebene Bedeutung bezeichnet,

R'' für ein Wasserstoff-Atom, ein Halogen-Atom oder eine Niederalkyl-Gruppe steht, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die Verbindungen der Formel (II) gemäß Anspruch 11 mit

5

Verbindungen der Formel (IV)

10



in der Hal ein Halogen-Atom bezeichnet und R'' die oben angegebene Bedeutung besitzt, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel

15

und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren,

umsetzt, oder

die Verbindungen der vorstehenden Formel (II) mit Verbindungen der Formel (V)

20

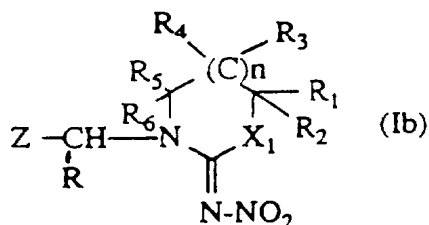


in der Hal und R'' die gleichen Bedeutungen haben, wie sie oben angegeben sind, gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel und in Anwesenheit von Säure-Acceptoren, umsetzt.

25

13. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ib)

30



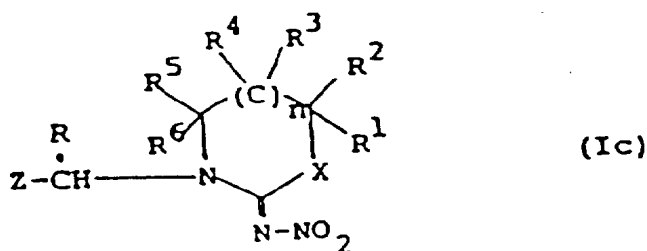
35

in der n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R , X^1 und Z die im Vorstehenden angegebene Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der vorstehenden Formel (II) gemäß-Anspruch 11 mit Nitroguanidin gegebenenfalls in Anwesenheit inerte Lösungsmittel umsetzt.

40

14. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ic)

45



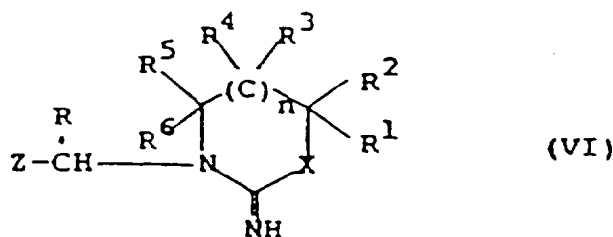
50

in der

n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X , R und Z die unter Formel (I) des Anspruchs 2 angegebenen Bedeutungen haben,

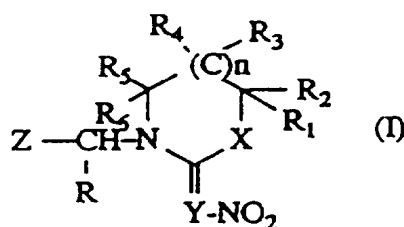
55

dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Formel (VI)

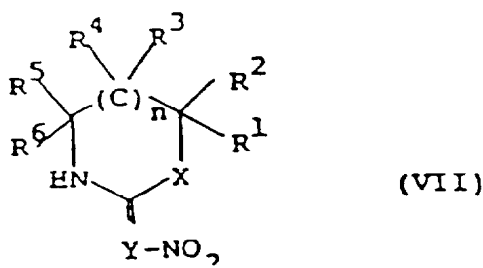


10 in der
 n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R und Z die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben,
 mit rauchender Salpetersäure, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel, umsetzt.

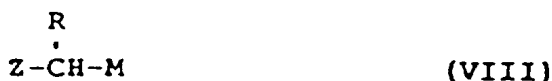
15 15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) des Anspruchs 2,



25 in welcher
 n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, R und Z die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben,
 dadurch gekennzeichnet,
 30 daß man
 die Verbindungen der Formel (VII)



40 in der
 45 n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, und Y die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit den
 Verbindungen der Formel (VIII)

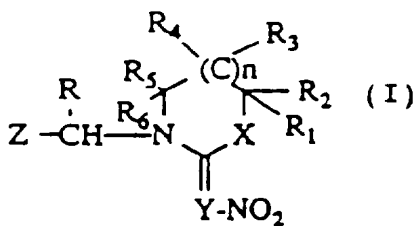


55 in der R und Z die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, M ein Halogen-Atom oder die
 folgende Gruppe -OSO₂T bezeichnet und T für eine Niederalkyl-Gruppe, eine Phenyl-Gruppe oder eine
 Toly-Gruppe steht, gegebenenfalls in Anwesenheit inerter Lösungsmittel und in Anwesenheit von
 Säure-Acceptoren, umsetzt.

16. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine heterocyclische Verbindung der Formel (I) nach Ansprüchen 2 bis 9 enthalten.
17. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß heterocyclische Verbindungen der Formel (I) nach Ansprüchen 2 bis 9 mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.
18. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Verbindungen der Formel (I) nach Ansprüchen 2 bis 9 auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

Claims

- 1. Use of heterocyclic compounds of the formula (I)**



for combating harmful insects, where, in formula I,

n represents 0 or 1.

R^1, R^2, R^5 and R^6

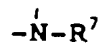
independently of one another represent a hydrogen atom or a methyl group.

 R^3 and R^4

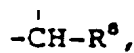
independently of one another represent a hydrogen atom, a hydroxyl group or a methyl group,

X

represents a sulphur atom, an oxygen atom or one of the following groups



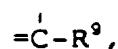
or

 \mathbb{R}^7

represents a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a benzyloxy group, an alkyl group which has 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising alkoxy groups having 1 to 4 carbon atoms, alkylthio groups having 1 to 4 carbon atoms, a cyano group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a dimethylamino group and trimethylsilyl, or represents a prop-2-en-yl group which can be substituted by a chlorine atom, a propargyl group, a benzyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a methoxy group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and a nitro group, or represents a formyl group, or an alkenylcarbonyl group having an alkenyl moiety having 2 to 3 carbon atoms, a benzoyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a

5 bromine atom, a methyl group, a trifluoromethyl group, a methoxy group, a difluoromethoxy group, a trifluoromethoxy group and a nitro group, or represents a benzylcarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising
 10 a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or represents an alkoxy carbonyl group whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or represents an alkylthiocarbonyl group whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms, or represents a phenoxycarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a
 15 bromine atom, or represents a phenylthiocarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or represents a benzyloxycarbonyl group, a dimethylaminocarbonyl group, a phenylaminocarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or represents a benzoylaminocarbonyl group which
 20 can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or represents a phenylsulphonylaminocarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or represents a phenylthio group, an alkylsulphonyl group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or represents a phenylsulphonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and a nitro group, or represents a methylcarbonylmethyl group, a phenylacyl group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or represents the following groups $-\text{CH}_2\text{-W}$ or $-\text{CO-W}$ where

35 W represents a 5- to 6-membered heterocyclic group which contains one or two hetero atoms selected from the class comprising oxygen atoms, sulphur atoms and nitrogen atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms,
 40 R^3 stands for a hydrogen atom, an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, a phenyl group or a benzyl group,
 Y represents a nitrogen atom or the group below



45 R^9 a hydrogen atom, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, a benzyloxy group, an alkyl group which has 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a hydroxyl group, an alkoxy group having 1 to 2 carbon atoms, alkylthio groups having 1 to 2 carbon atoms, a cyano group, a dimethylamino group, alkylcarbonyl groups whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms and alkoxy carbonyl groups whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms, or a prop-2-enyl group, a phenyl group, an alkylcarbonyl group whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methoxy group, a
 50
 55

5 chlorine atom and a fluorine atom, or an alkenylcarbonyl group whose alkenyl has 2 to 3 carbon atoms, or a benzoyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a methoxy group and a methyl group, or an alkoxycarbonyl group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or an alkylthiocarbonyl group whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms, or a phenoxycarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a methyl group, a methoxy group and a nitro group, or a phenylthiocarbonyl group, a benzyloxycarbonyl group, a benzoylaminocarbonyl group which is substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or a phenylsulphonylaminocarbonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or an alkylsulphonylaminocarbonyl group whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms, an alkylthio group having 1 to 4 carbon atoms, an alkylsulphonyl group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, a phenylthio group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, or a phenylsulphonyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom and a bromine atom, moreover may form a bis form of the formula (I) via a methylene group, stands for a hydrogen atom or a methyl group, and represents a 5- to 6-membered heterocyclic group which contains one to three hetero atoms selected from the class comprising an oxygen atom, a sulphur atom and a nitrogen atom, of which at least one is a nitrogen atom, and which heterocyclic group can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, alkyl groups which have 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or a nitro group, a cyano group, alkylsulphanyl groups having 1 to 4 carbon atoms, alkylsulphonyl groups having 1 to 4 carbon atoms, alkoxy groups which have 1 to 4 carbon atoms and which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or alkylthio groups which have 1 to 4 carbon atoms which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, the prop-2-en-yl group which can be substituted by a chlorine atom, or an acetamide group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, or alkoxycarbonyl groups whose alkyl has 1 to 4 carbon atoms, or a thiocyanato group, a propargyl group, an amino group, a methylamino group, a dimethylamino group, an acetyl group, a formyl group, a carboxyl group, a hydroxyl group, a mercapto group, cycloalkyl groups having 3 to 7 carbon atoms, an oxo group, a thioxo group, alkenylthio groups which are substituted by a fluorine atom, a chlorine atom and/or a bromine atom, or alkoxyalkyl groups having a total of 2 to 4 carbon atoms, or alkylaminocarbonyl groups whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms, or dialkylaminocarbonyl groups whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms, or a phenyl group, a phenoxy group and a benzyl group, with the proviso that, if

55 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 and R^6 simultaneously represent hydrogen atoms,
 X stands for

-NH

5

Y

and
stands for

=CH,

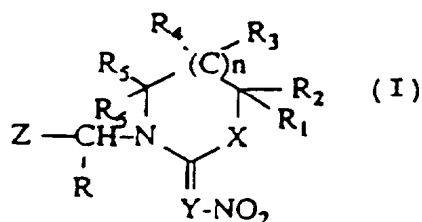
10

Z

then
must not represent pyridyl which can be substituted by the abovementioned substitution of Z.

15

2. Heterocyclic compounds of the formula (I)



25

where R, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, n, X and Y have the meaning given in Claim 1,
with the proviso that, if R¹, R², R³, R⁴, R⁵ and R⁶ simultaneously represent hydrogen atoms,

30

X stands for

-NH

35

Y and
stands for

=CH,

40

then

Z must not represent pyridyl which can be substituted by the substitution of Z given according to Claim 1, and,

45

with the further proviso that, if

R, R¹, R², R⁵ and R⁶ simultaneously represent hydrogen atoms,

n represents 0,

X stands for sulphur and

50

Y stands for

=CH,

55

then

Z must not represent a pyridyl radical which is optionally substituted by halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-halogenoalkyl, nitro, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-ha-

logenoalkoxy or hydroxyl.

3. Compounds of the formula (I) given in Claim 1, characterised in that n, R¹, R², R⁵, R⁶ as well as R³ and R⁴, X and Y are defined as given in Claim 1,

- 5 R⁷ a hydrogen atom, an alkyl group which has 1-4 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methoxy group, an ethoxy group, a methylthio group, an ethylthio group, a cyano group, a fluorine atom, a chlorine atom and a trimethylsilyl group,
an allyl group which can be substituted by a chlorine atom,
10 a propargyl group,
a benzyl group which can be substituted by a methyl group and/or a chlorine atom,
a formyl group, a vinylcarbonyl group,
an alkylcarbonyl group whose alkyl has 1 to 3 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a methoxy group, a phenoxy group and a chlorine atom,
15 a benzoyl group which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a chlorine atom, a bromine atom, a methyl group, a trifluoromethyl group, a methoxy group and a nitro group,
a benzylcarbonyl group which can be substituted by a chlorine atom,
20 an alkoxycarbonyl group whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms and which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom,
an alkylthiocarbonyl group whose alkyl has 1 to 2 carbon atoms,
a phenoxycarbonyl group which can be substituted by a methyl group and/or a chlorine atom,
a phenylthiocarbonyl group which can be substituted by a chlorine atom,
25 a benzyloxycarbonyl group, a dimethylaminocarbonyl group, a phenylaminocarbonyl group, a benzoylaminocarbonyl group,
a phenylsulphonylaminocarbonyl group which can be substituted by a methyl group and/or a chlorine atom,
a phenylthio group,
30 a methylsulphonyl group which can be substituted by a chlorine atom,
a phenylsulphonyl group which can be substituted by a methyl group,
a methylcarbonylmethyl group,
a phenacyl group which can be substituted by a chlorine atom,
an O,O-diethylthionophosphono group,
35 an O-ethyl-S-n-propylthiolophosphono group,
the following groups -CH₂-W or -CO-W,
W represents a 5- to 6-membered heterocyclic group which contains one or two hetero atoms selected from the class comprising oxygen atoms, sulphur atoms and nitrogen atoms, which heterocyclic group can be substituted by a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and a methyl group,
40 R⁸ stands for a hydrogen atom, a methyl group, a phenyl group or a benzyl group,
R⁹ a hydrogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, a hydroxyl group, a methoxy group, a benzyloxy group, an alkyl group which has 1-4 carbon atoms and which can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a hydroxyl group, a methoxy group, a cyano group, a dimethylamino group, an
45 acetyl group and a methoxycarbonyl group,
an allyl group, a phenyl group,
an acetyl group which can be substituted by a chlorine atom, or a vinylcarbonyl group, an allylcarbonyl group, a benzoyl group, an alkoxycarbonyl group whose alkyl has 1 to 2 carbon
50 atoms and which can be substituted by a fluorine atom,
an n-butylthiocarbonyl group, a phenoxycarbonyl group which can be substituted by a chlorine atom and/or a methyl group, a phenylthiocarbonyl group,
a benzyloxycarbonyl group, a benzoylaminocarbonyl group which can be substituted by a chlorine atom, or a phenylsulphonylaminocarbonyl group which can be substituted by a methyl group, or a methylsulphonylaminocarbonyl group,
55 a propylthio group, a methylsulphonyl group which can be substituted by a fluorine atom and/or a chlorine atom, a phenylthio group which can be substituted by a chlorine atom, or a phenylsulphonyl group, in addition

R^8 may form a bis form of the formula (I) via a methylene group.

R stands for a hydrogen atom or a methyl group and

Z represents a 5- to 6-membered heterocyclic group which contains one to three hetero atoms selected from the class comprising an oxygen atom, a sulphur atom and a nitrogen atom, of which at least one is a nitrogen atom, and which heterocyclic group can be substituted by at least one substituent which is selected from the class comprising a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a methyl group, fluoroalkyl groups having 1 to 2 carbon atoms, a methoxy group, a methylthio group, a methylsulphinyl group, a methylsulphonyl group, a nitro group, a cyano group, a trifluoromethoxy group, a trifluoromethylthio group, an allyl group, an acetamide group, a methoxycarbonyl group, an acetyl group, a formyl group and a carboxyl group.

with the proviso that, if R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 and R^6 simultaneously represent hydrogen atoms,

X stands for



and

Y stands for



then

Z must not represent pyridyl which can be substituted by the substitution of Z given above, with the further proviso that, if R, R^1 , R^2 , R^5 and R^6 simultaneously represent hydrogen atoms,

n represents 0,

X stands for sulphur and

Y stands for

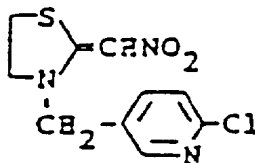


then

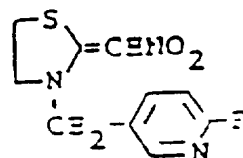
Z must not represent a pyridyl radical which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, methyl, fluoroalkyl(C_1 - C_2), methoxy, nitro or trifluoromethoxy.

4. Compounds selected from amongst

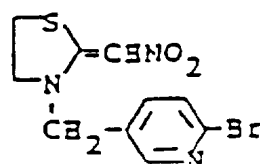
3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-thiazolidine of the following formula



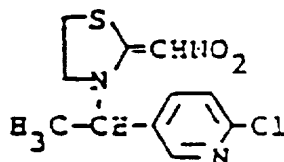
3-(2-fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-thiazolidine of the following formula



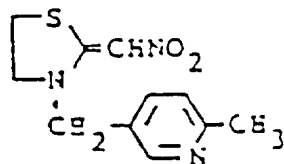
3-(2-bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-thiazolidine of the following formula



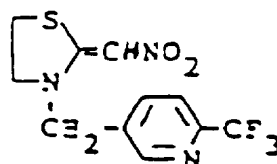
3-[1-(2-chloro-5-pyridyl)ethyl]-2-(nitromethylene)thiazolidine of the following formula



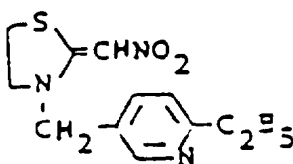
3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-thiazolidine of the following formula



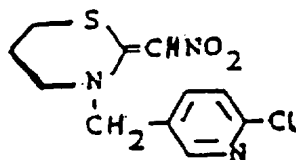
3-(2-trifluoromethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)thiazolidine of the following formula



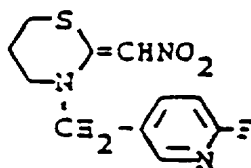
3-(2-ethyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-thiazolidine of the following formula



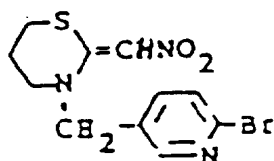
5. Compounds selected from amongst
3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-tetrahydro-2H-1,3-thiazine of the following formula



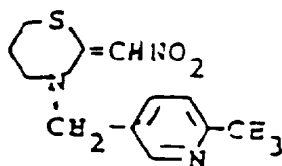
- 3-(2-fluoro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-tetrahydro-2H-1,3-thiazine of the following formula



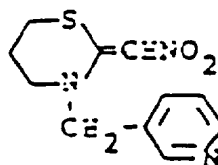
- 3-(2-bromo-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-tetrahydro-2H-1,3-thiazine of the following formula



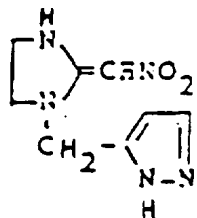
- 3-(2-methyl-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-tetrahydro-2H-1,3-thiazine of the following formula



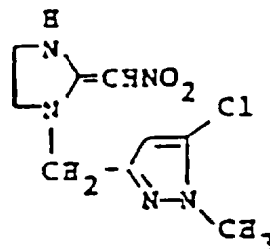
- 3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-tetrahydro-2H-1,3-thiazine of the following formula



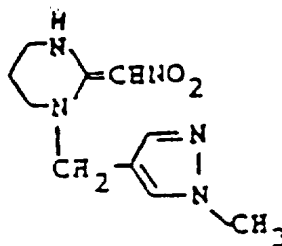
6. Compounds selected from amongst
1-(5-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



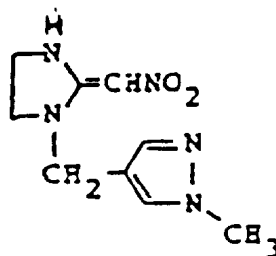
1-(5-chloro-1-methyl-3-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



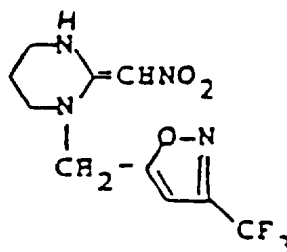
1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



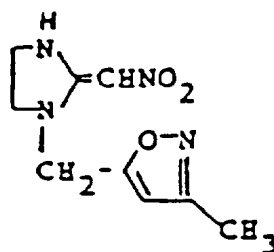
1-(1-methyl-4-pyrazolylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



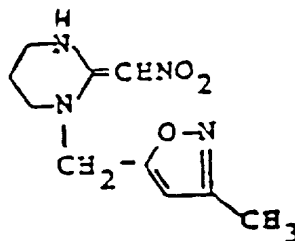
1-(3-trifluoromethyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



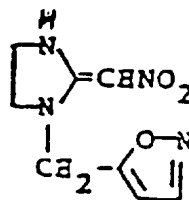
1-(3-methyl-5-isoxazolylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



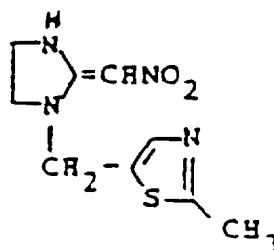
1-(3-methyl-5-isoxazolymethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



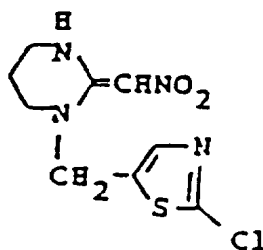
1-(5-isoxazolymethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



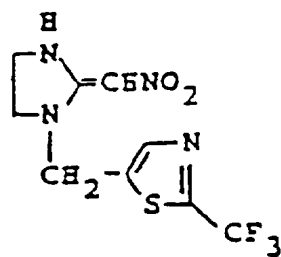
1-(2-methyl-5-thiazolymethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



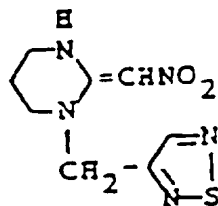
1-(2-chloro-5-thiazolymethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



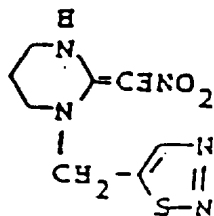
1-(2-trifluoromethyl-5-thiazolymethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



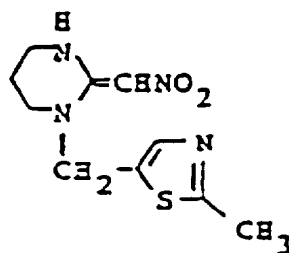
1-(1,2,5-thiadiazole-3-ylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



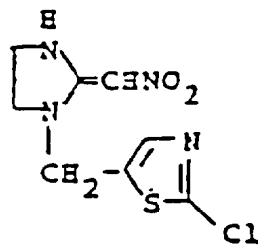
1-(2-methyl-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula

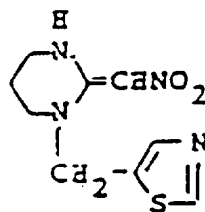


1-(2-chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula

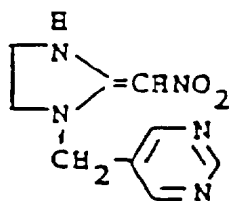


1-(5-thiazolylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula

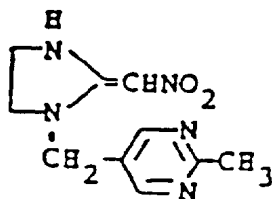




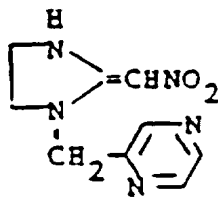
7. Compounds, selected from amongst
1-(5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



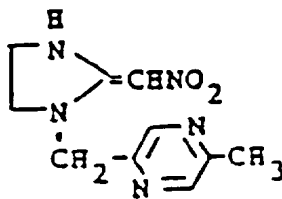
- 1-(2-methyl-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



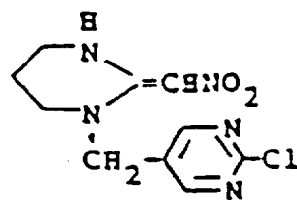
- 1-(2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



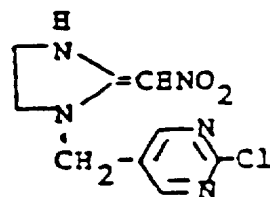
- 1-(5-methyl-2-pyrazinylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



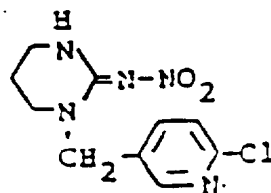
- 1-(2-chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylene)tetrahydropyrimidine of the following formula



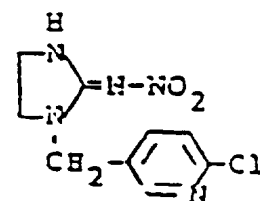
1-(2-chloro-5-pyrimidinylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



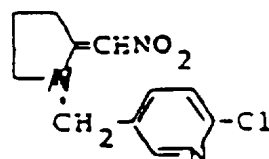
8. Compounds, selected from amongst
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidine of the following formula



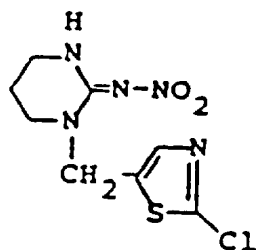
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidine of the following formula



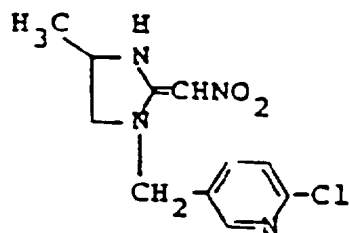
9. Compounds, selected from amongst
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)pyrrolidine of the following formula



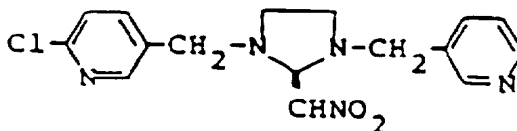
1-(2-chloro-5-thiazolylmethyl)-2-(nitroimino)tetrahydropyrimidine of the following formula



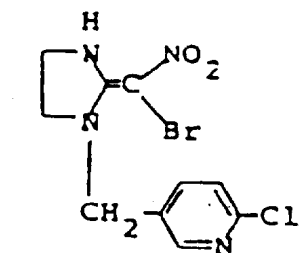
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)-4-methylimidazolidine of the following formula



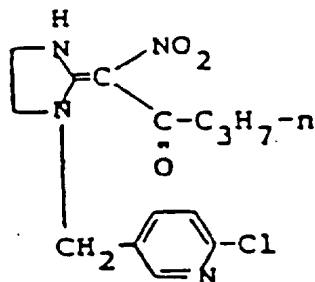
1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylmethyl)-2-(nitromethylene)imidazolidine of the following formula



1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(1-nitro-2-oxopentylidene)imidazolidine of the following formula



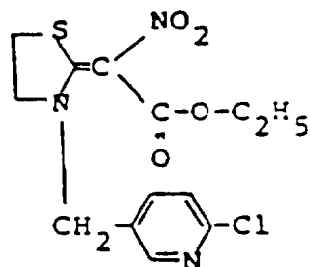
ethyl-nitro[3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)thiazolidin-2-ylidene]acetate of the following formula



ethyl-nitro[3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)thiazolidin-2-ylidene]acetate of the following formula

5

10

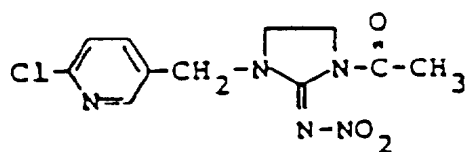


1-acetyl-3-(2-chloro-5-pyridylmethyl)-2-(nitroimino)imidazolidin of the following formula

and

15

20

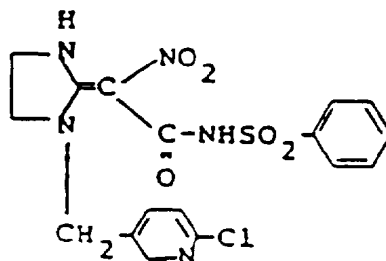


25

N-phenylsulphonyl-nitro[1-(2-chloro-5-pyridylmethyl)imidazolidin-2-ylidene]acetamide of the following formula

30

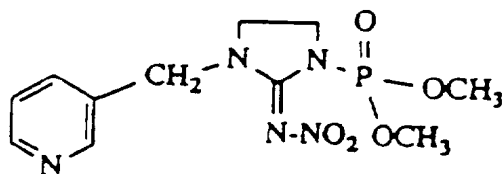
35



10. Compounds selected from amongst

40

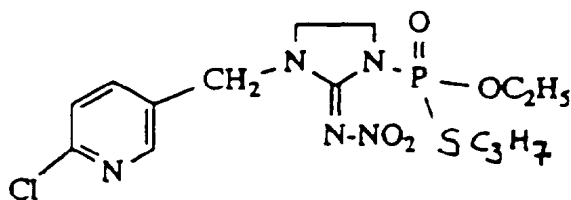
45



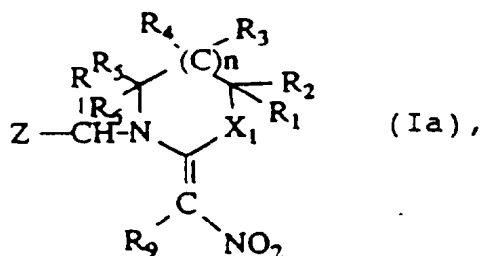
and

50

55

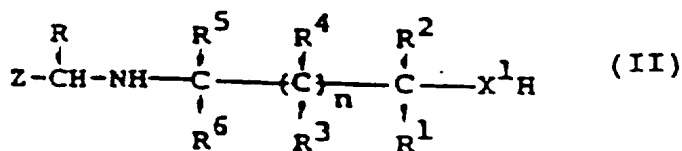


11. Process for the preparation of compounds of Claim 2, of the formula (Ia)

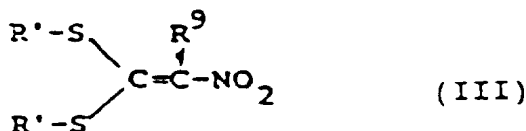


in which

n R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R, R⁹ and Z have the meanings given in Claim 2,
X¹ stands for a sulphur atom, an oxygen atom or the following group -N-R¹⁰, and
R¹⁰ stands for the meaning given for R⁷, according to Claim 2, with the exception of acyl groups
including sulphonyl groups,
characterised in that
the compounds of the formula (II)

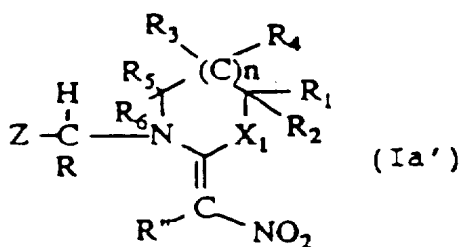


in which n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, X¹ and Z have the meanings given above, are reacted with the compounds of the formula (III)



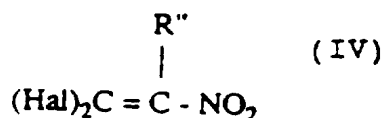
in which R' stands for a lower alkyl or benzyl group or the two R' together with the two sulphur atoms to which they are bonded can form a ring, and R⁹ has the same meaning as given above, is appropriate in the presence of inert solvents.

12. Process for the preparation of compounds according to Claim 2 of the formula (Ia')

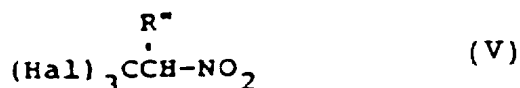


in which n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R and Z have the meanings given in Claim 2,
X₁ stands for a sulphur atom, an oxygen atom or the following group -N-R¹⁰ and
R¹⁰ stands for the meaning given for R⁷, according to Claim 2, with the exception of acyl groups including sulphonyl groups.

R'' represents a hydrogen atom, a halogen atom or a lower alkyl group, characterised in that either the compounds of the formula (II) according to Claim 11 are reacted with compounds of the formula (IV)

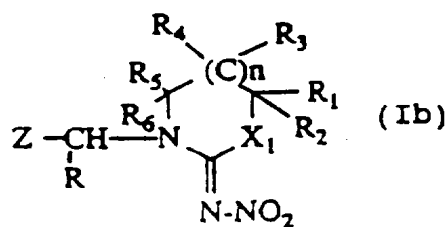


in which Hal stands for a halogen atom and R'' has the meaning given above, if appropriate in the presence of inert solvents and in the presence of acid acceptors, or the compounds of the above formula (II) are reacted with compounds of the formula (V)



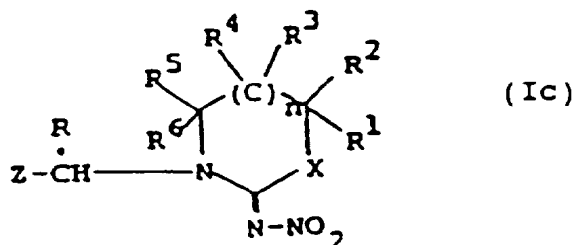
in which Hal and R'' have the same meanings as given above, if appropriate in the presence of inert solvents and in the presence of acid acceptors.

13. Process for the preparation of compounds of the formula (Ib)

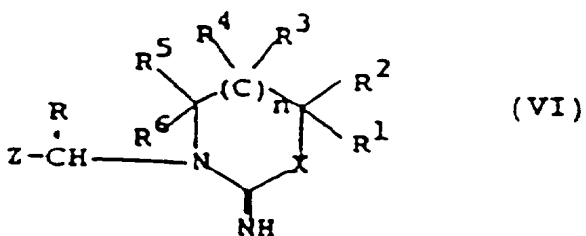


in which n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R, X¹ and Z have the meanings given above, characterised in that the compounds of the above formula (II) according to Claim 11 are reacted with nitroguanidine, if appropriate in the presence of inert solvents.

14. Process for the preparation of compounds of the formula (Ic)



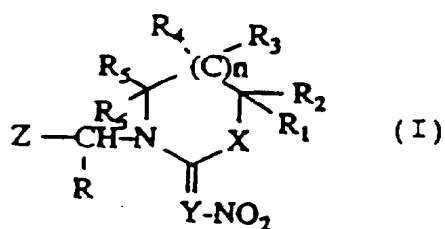
in which
n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R and Z have the meanings given under formula (I) of Claim 2, characterised in that the compounds of the formula (VI)



10 in which

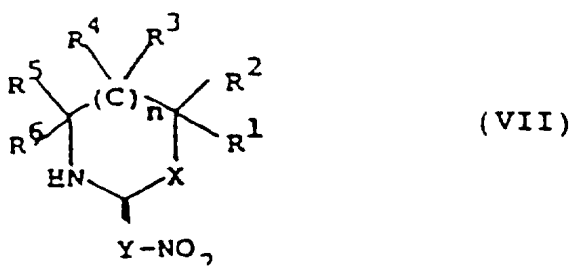
n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R and Z have the meanings given in Claim 2,
are reacted with fuming nitric acid, if appropriate in the presence of inert solvents.

- 15 15. Process for the preparation of compounds of the formula (I) of Claim 2,



25 in which

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, R and Z have the meaning given in Claim 2,
characterised in that the compounds of the formula (VII)



35 in which

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X and Y have the meanings given above, are reacted with the compounds of
the formula (VIII)



45 in which R and Z have the meanings given above, M stands for a halogen atom or the following group
-OSO₂T and T represents a lower alkyl group, a phenyl group or a tolyl group, if appropriate in the
presence of inert solvents and in the presence of acid acceptors.

- 50 16. Insecticidal agents, characterised in that they contain at least one heterocyclic compound of the formula
(I) according to Claims 2 to 9.

17. Process for the preparation of insecticidal agents, characterised in that heterocyclic compounds of the

formula (I) according to Claims 2 to 9 are mixed with extenders and/or surface-active agents.

18. Method of combating harmful insects, characterised in that heterocyclic compounds of the formula (I) according to Claims 2 to 9 are allowed to act on the noxious insects and/or their habitat.

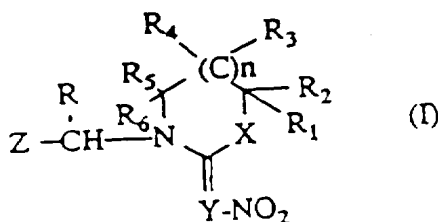
5

Revendications

1. Utilisation de composés hétérocycliques de formule (I)

10

15



20

pour combattre des insectes parasites, formule I dans laquelle

n

R¹, R², R⁵ et R⁶

a la valeur 0 ou 1,

représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

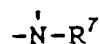
R³ et R⁴

représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou un groupe méthyle,

25

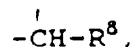
X

est un atome de soufre, un atome d'oxygène ou des groupes suivants



30

ou



35

R⁷

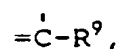
est un atome d'hydrogène, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe hydroxy, un groupe alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe benzyloxy, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant des groupes alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, des groupes alkylthio ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cyano, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe diméthylamino et le groupe triméthylsilyl, un groupe prop-2-ényle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe propargyle, un groupe benzyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un groupe méthoxy, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un groupe nitro, un groupe formyle, un groupe alcénylcarbonyl dont la partie alcényle comprend 2 ou 3 atomes de carbone,

50

un groupe benzoyl qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe constituée d'un atome de fluor, d'un atome de chlore, d'un atome de brome, d'un groupe méthyle, d'un groupe trifluorométhyle, d'un groupe méthoxy, d'un groupe difluorométhoxy, d'un groupe trifluorométhoxy et d'un nitro, un groupe benzylcarbonyl qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe alkoxycarbonyl à radical alkyle ayant 1 à 4

55

5		atomes de carbone, qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe alkylthiocarbonyle à radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phénoxycarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe phénylthiocarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe benzyloxycarbonyle, un groupe diméthylaminocarbonyle, un groupe phénylaminocarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe benzoylaminocarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe phénylsulfonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe phénylthio, un groupe alkylsulfonyl qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe phénylsulfonyl qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un groupe nitro, un groupe méthylcarbonylméthyle, un groupe phénacyle qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, les groupes -CH ₂ -W ou -CO-W suivants dans lesquels
10		
15		
20		
25		
	W	est un groupe hétérocyclique pentagonal ou hexagonal qui comprend un ou deux hétéro-atomes choisis dans la classe des atomes d'oxygène, des atomes de soufre et des atomes d'azote et qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,
30		
	R ^a	est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle ou un groupe benzyle,
35	Y	est un atome d'azote ou le groupe suivant



40		
	R ⁹	est un atome d'hydrogène, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe hydroxy, un groupe alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe benzyloxy, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un groupe hydroxy, un groupe alkoxy ayant 1 ou 2 atomes de carbone, des groupes alkylthio ayant 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe cyano, un groupe diméthylamino, des groupes alkylcarbonyl dont le radical alkyle comprend 1 ou 2 atomes de carbone et des groupes alkoxycarbonyl dont le radical alkyle comprend 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe prop-2-ényle, un groupe phényle, un groupe alkylcarbonyl dont le radical alkyle comprend 1 à 4 atomes de carbone, qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthoxy, un atome de chlore et un atome de fluor, un groupe alcénylcarbonyl à radical alcényle comprenant 2 ou 3 atomes de carbone, un groupe benzoyl qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthoxy et
45		
50		
55		

5		un groupe méthyle, un groupe alkoxycarbonyle qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe alkylthiocarbonyle avec un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phénoxy-carbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthyle, un groupe méthoxy et un groupe nitro, un groupe phénylthiocarbonyle, un groupe benzyloxy-carbonyle, un groupe benzoylaminocarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un
10		groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe phénylsulfonylaminocarbonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un
15		groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, un groupe alkylsulfonylaminocarbonyle à radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkylthio ayant 1 à 4 atomes de
20		carbone, un groupe alkylsulfonyle qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe phénylthio qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome, ou un groupe phénylsulfonyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthyle, un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome.
25	R ^o	peut constituer une forme bis de formule (I) par l'intermédiaire d'un groupe méthylène.
	R	est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et
	Z	est un groupe hétérocyclique pentagonal ou hexagonal qui comprend un à trois hétéro-atomes choisis entre un atome d'oxygène, un atome de soufre et un atome d'azote, dont au moins l'un est un atome d'azote, et
30		qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peuvent être substitués par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un
35		groupe nitro, un groupe cyano, des groupes alkylsulfinyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, des groupes alkylsulfonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, des groupes alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peuvent être substitués par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, des groupes alkylthio ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peuvent être substitués par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, le groupe prop-2-ényle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe
40		acétamide qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, des groupes alkoxycarbonyle à radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe thiocyanato, un groupe propargyle, un
45		groupe amino, un groupe méthylamino, un groupe diméthylamino, un groupe acétyle, un groupe formyle, un groupe carboxy, un groupe hydroxy, un groupe mercapto, des groupes cycloalkyle ayant 3 à 7 atomes de carbone, un groupe oxo, un groupe thioxo, des groupes alcénylthio qui sont substitués par un atome de fluor, un atome de chlore et/ou un atome de brome, des groupes alkoxyalkyle ayant au total 2 à 4
50		atomes de carbone, des groupes alkylaminocarbonyle ayant un radical alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone, des groupes dialkylaminocarbonyle ayant un radical alkyle de 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénoxy et un groupe benzyle, sous réserve que
55	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ , R ⁵ et R ⁶	lorsque
	X	représentent simultanément des atomes d'hydrogène, est un groupe



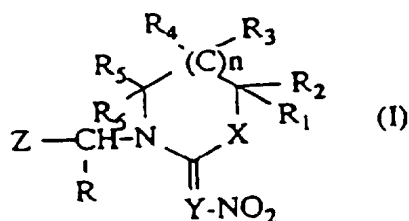
5 Y et4
est un groupe



10

Z ne puisse pas être un groupe pyridyle qui puisse être substitué par la substitution indiquée ci-dessus de Z.

15 2. Composés hétérocycliques de formule (I)



25

dans laquelle R, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, n, X et Y ont la définition indiquée dans la revendication 1, sous réserve que lorsque R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ représentent simultanément des atomes d'hydrogène,

30 X représente



35

et
Y représente



40

et
Z ne représente pas un groupe pyridyle qui peut être substitué par la substitution de Z indiquée selon la revendication 1 et sous réserve en outre que lorsque
45 R, R¹, R², R⁵ et R⁶ représentent simultanément des atomes d'hydrogène,
n a la valeur 0,
X est le soufre et
Y représente

50



55

Z ne puisse pas représenter un reste pyridyle éventuellement substitué par un halogène, un radical alkyle en C₁ à C₄, halogénalkyle en C₁ à C₄, nitro, alkoxy en C₁ à C₄, halogénalkoxy en C₁ à C₄, hydroxyle.

3. Composés de formule (I) suivant la revendication 1, caractérisés en ce que n , R^1 , R^2 , R^5 , R^6 de même que R^3 et R^4 , X, Y sont tels que définis dans la revendication 1.

- R^7 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe méthylthio, un groupe éthylthio, un groupe cyano, un atome de fluor, un atome de chlore et un groupe triméthylsilyle, un groupe allyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe propargyle, un groupe benzyle qui peut être substitué par un groupe méthyle et/ou un atome de chlore, un groupe formyle, un groupe vinylcarbonyle, un groupe alkylcarbonyle ayant un radical alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un groupe méthoxy, un groupe phénoxy et un atome de chlore, un groupe benzoyle qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthyle, un groupe trifluorométhyle, un groupe méthoxy et un groupe nitro, un groupe benzylcarbonyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe alkoxycarbonyle dont le radical alkyle comprend 1 ou 2 atomes de carbone, qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe alkylthiocarbonyle avec un radical alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe phénoxycarbonyle qui peut être substitué par un groupe méthyle et/ou un atome de chlore, un groupe phénylthiocarbonyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe benzyloxycarbonyle, un groupe diméthylaminocarbonyle, un groupe phénylamino-carbonyle, un groupe benzoylaminocarbonyle, un groupe phénylsulfonylaminocarbonyle qui peut être substitué par un groupe méthyle et/ou par un atome de chlore, un groupe phénylthio, un groupe méthylsulfonyl qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe phénylsulfonyl qui peut être substitué par un groupe méthyle, un groupe méthylcarbonylméthyle, un groupe phénacyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe O,O-diéthylthionophosphono, un groupe O-éthyl-S-n-propylthiophosphono, les groupes suivants $-CH_2-W$ ou $-CO-W$, W est un groupe hétérocyclique pentagonal ou hexagonal qui contient un ou deux hétéro-atomes choisis dans la classe comprenant des atomes d'oxygène, des atomes de soufre et des atomes d'azote et qui peut être substitué par un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un groupe méthyle, R^8 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe phényle ou un groupe benzyle, R^9 représente un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe hydroxy, un groupe méthoxy, un groupe benzyloxy, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un groupe hydroxy, un groupe méthoxy, un groupe cyano, un groupe diméthylamino, un groupe acétyle et un groupe méthoxycarbonyle, un groupe allyle, un groupe phényle, un groupe acétyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe vinylcarbonyle, un groupe allylcarbonyle, un groupe benzoyle, un groupe alkoxycarbonyle dont le radical alkyle comprend 1 ou 2 atomes de carbone, qui peut être substitué par un atome de fluor, un groupe n-butylthiocarbonyle, un groupe phénoxycarbonyle qui peut être substitué par un atome de chlore et/ou un groupe méthyle, un groupe phénylthiocarbonyle, un groupe benzyloxycarbonyle, un groupe benzoylaminocarbonyle qui peut être substitué par un atome de chlore, un groupe phénylsulfonylaminocarbonyle qui peut être substitué par un groupe méthyle, un groupe méthylsulfonylaminocarbonyle, un groupe propylthio, un groupe méthylsulfonyl qui peut être substitué par un atome de fluor et/ou un atome de chlore, un groupe phénylthio qui peut être substitué par un atome de chlore, ou un groupe phénylsulfonyl, en outre R^9 peut constituer une forme bis de la formule (I) par l'intermédiaire d'un groupe méthylène, R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et Z est un groupe hétérocyclique pentagonal ou hexagonal qui comporte un à trois hétéro-atomes

choisis dans la classe comprenant un atome d'oxygène, un atome de soufre et un atome d'azote, dont au moins l'un est un atome d'azote, et qui peut être substitué par au moins un substituant qui est choisi dans la classe comprenant un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthyle, des groupes fluoralkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe méthoxy, un groupe méthylthio, un groupe méthylsulfinyle, un groupe méthylsulfonyl, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhoxy, un groupe trifluorométhylthio, un groupe allyle, un groupe acétamide, un groupe méthoxycarbonyl, un groupe acétyl, un groupe formyle et un groupe carboxy,

sous réserve que lorsque R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ représentent simultanément des atomes d'hydrogène,

X est un groupe



et
Y est un groupe



Z ne puisse pas représenter un groupe pyridyle qui peut être substitué par la substitution de Z indiquée ci-dessus,

sous réserve en outre que lorsque R, R¹, R², R⁵ et R⁶ représentent simultanément des atomes d'hydrogène,

n est égal à 0

X représente le soufre et

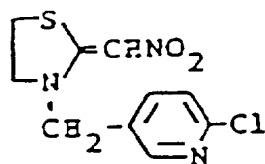
Y est un groupe



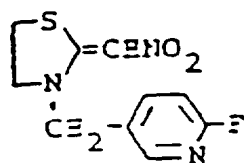
Z ne puisse pas représenter un reste pyridyle éventuellement substitué par du fluor, du chlore, du brome, un radical méthyle, fluoralkyle en C₁ ou C₂, méthoxy, nitro, trifluorométhoxy.

4. Composés choisis entre

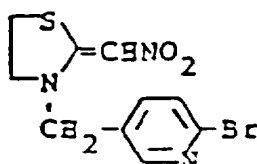
la 3-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-thiazolidine de formule suivante



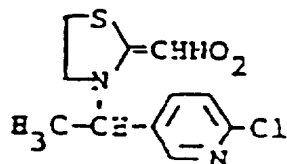
la 3-(2-fluoro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-thiazolidine de formule suivante



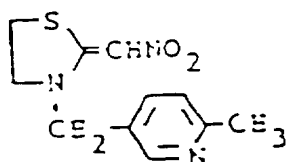
la 3-(2-bromo-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)thiazolidine de formule suivante



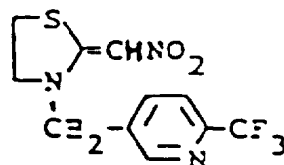
la 3-[1-(2-chloro-5-pyridyl)éthyl]-2-(nitrométhylène)-thiazolidine de formule suivante



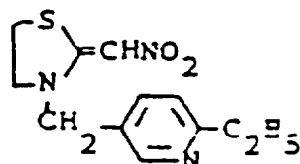
la 3-(2-méthyl-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-thiazolidine de formule suivante



la 3-(2-trifluorométhyl-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-thiazolidine de formule suivante

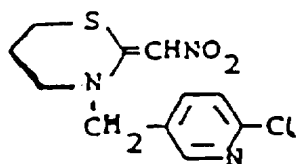


la 3-(2-éthyl-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)thiazolidine de formule suivante

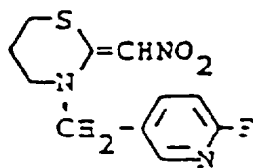


5. Composés choisis entre

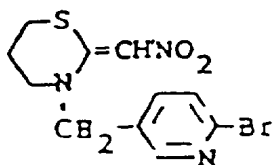
la 3-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydro-2H-1,3-thiazine de formule suivante



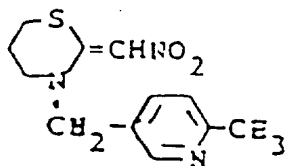
la 3-(2-fluoro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydro-2H-1,3-thiazine de formule suivante



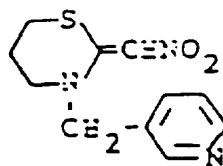
la 3-(2-bromo-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydro-2H-1,3-thiazine de formule suivante



la 3-(2-méthyl-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydro-2H-1,3-thiazine de formule suivante

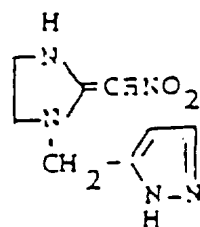


la 3-(3-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydro-2H-1,3-thiazine de formule suivante

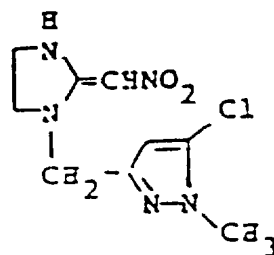


6. Composés choisis entre

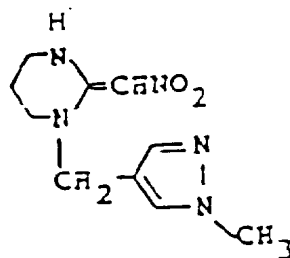
la 1-(5-pyrazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)imidazolidine de formule suivante



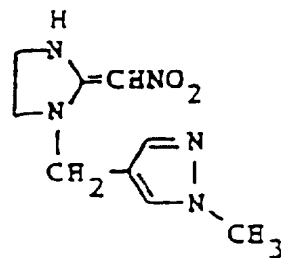
la 1-(5-chloro-1-méthyl-3-pyrazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



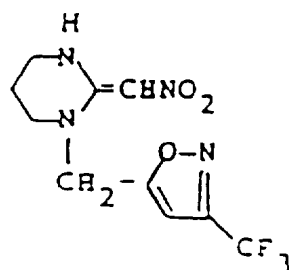
la 1-(1-méthyl-4-pyrazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



la 1-(1-méthyl-4-pyrazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



la 1-(3-trifluorométhyl-5-isoxazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



la 1-(3-méthyl-5-isoxazolyméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



la 1-(3-méthyl-5-isoxazolyméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



la 1-(5-isoxazolyméthyl)-2-(nitrométhylène)imidazolidine de formule suivante



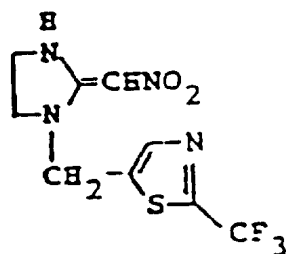
la 1-(2-méthyl-5-thiazolyméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



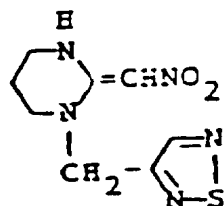
la 1-(2-chloro-5-thiazolyméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



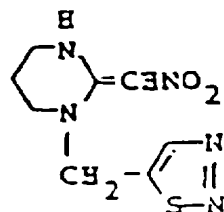
la 1-(2-trifluorométhyl-5-thiazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



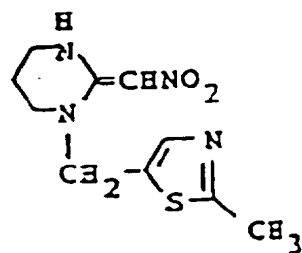
la 1-(1,2,5-thiadiazole-3-ylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



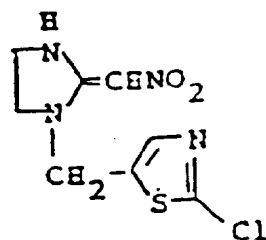
la 1-(1,2,3-thiaziazole-5-ylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



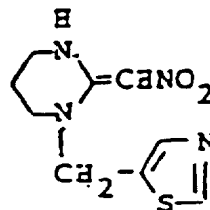
la 1-(2-méthyl-5-thiazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



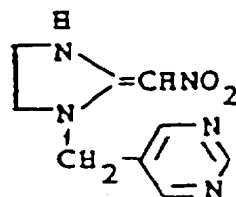
la 1-(2-chloro-5-thiazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



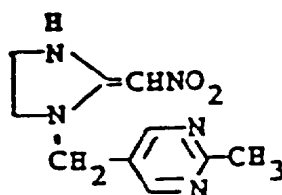
la 1-(5-thiazolylméthyl)-2-(nitrométhylène)tétrahydropyrimidine de formule suivante



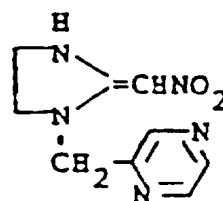
7. Composés choisis entre
la 1-(5-pyrimidinylméthyl)-2-(nitrométhylène)imidazolidine de formule suivante



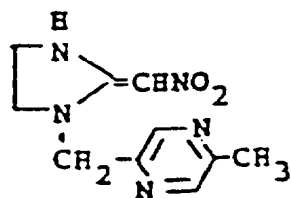
la 1-(2-méthyl-5-pyrimidinylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



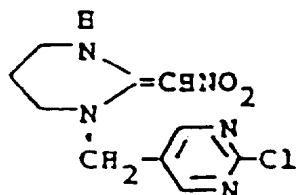
la 1-(2-pyrazinylméthyl)-2-(nitrométhylène)imidazolidine de formule suivante



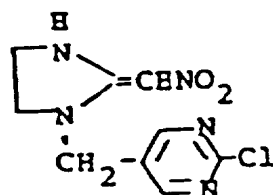
la 1-(5-méthyl-2-pyrazinylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



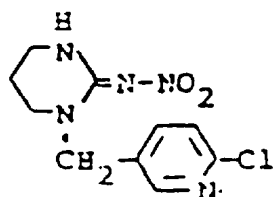
la 1-(2-chloro-5-pyrimidinylméthyl)-2-(nitrométhylène)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



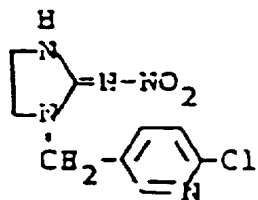
la 1-(2-chloro-5-pyrimidinylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



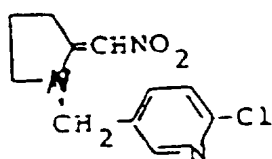
8. Composés choisis entre la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitroimino)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



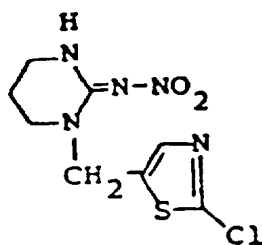
la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitroimino)imidazolidine de formule suivante



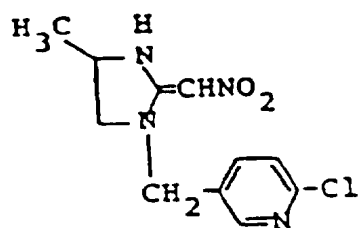
9. Composés choisis entre la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-pyrrolidine de formule suivante



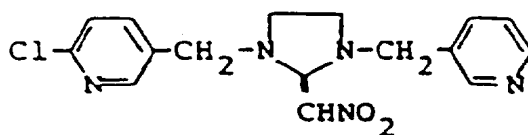
la 1-(2-chloro-5-thiazolyméthyl)-2-(nitroimino)-tétrahydropyrimidine de formule suivante



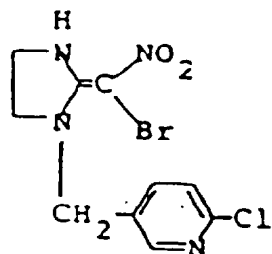
la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-4-méthylimidazolidine de formule suivante



la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-3-(3-pyridylméthyl)-2-(nitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



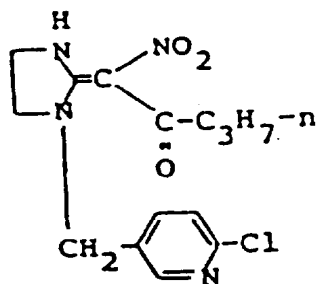
la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(bromonitrométhylène)-imidazolidine de formule suivante



la 1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(1-nitro-2-oxopentylidène)-imidazolidine de formule suivante

5

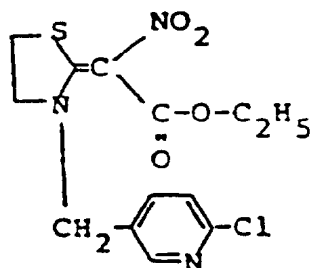
10



le nitro-[3-(2-chloro-5-pyridylméthyl)thiazolidine-2-ylidène]acétate d'éthyle de formule suivante

15

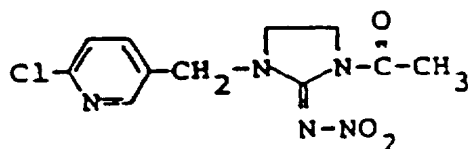
20



25

la 1-acétyl-3-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-2-(nitroimino)-imidazolidine de formule suivante

30

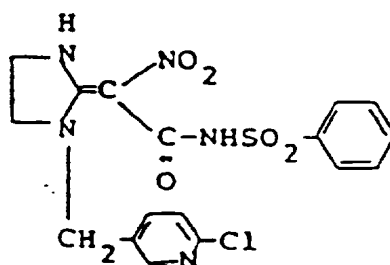


35

le N-phénylsulfonyl-nitro-[1-(2-chloro-5-pyridylméthyl)-imidazolidine-2-ylidène]acétamide de formule suivante

40

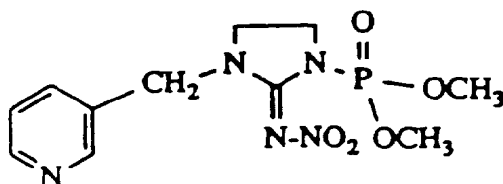
45



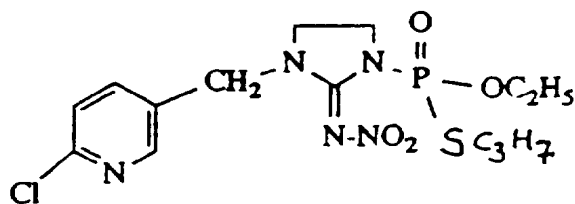
10. Composés choisis entre

50

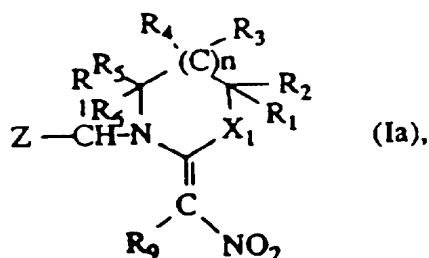
55



et



11. Procédé de production de composés suivant la revendication 2, de formule (Ia)



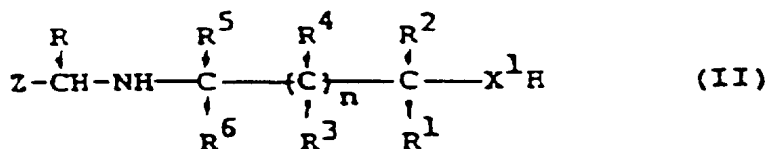
dans laquelle

n $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R, R^9$ et Z ont les définitions données dans la revendication 2,

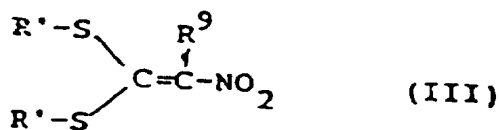
X^1 est un atome de soufre, un atome d'oxygène ou le groupe suivant $-N-R^{10}$, et

R^{10} a la définition donnée pour R^7 suivant la revendication 2, à l'exception de groupes acyle y compris des groupes sulfonyle,

caractérisé en ce qu'on fait réagir les composés de formule (II)

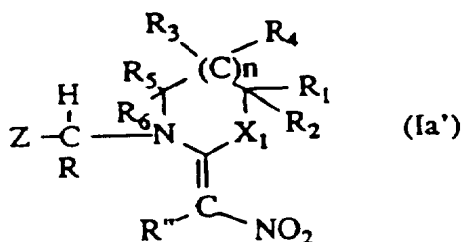


dans laquelle $n, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R, X^1$ et Z ont les définitions indiquées précédemment, avec les composés de formule (III)



dans laquelle R' est un groupe alkyle inférieur ou benzyle, ou bien les deux groupes R' peuvent former un noyau conjointement avec les deux atomes de soufre auxquels ils sont liés et R^9 a la même définition que ce qui a été indiqué ci-dessus, le cas échéant en présence de solvants inertes.

12. Procédé de production de composés suivant la revendication 2, de formule (Ia')



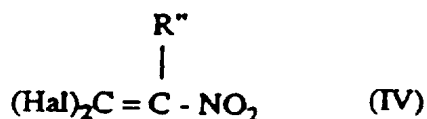
dans laquelle n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R et Z ont les définitions indiquées dans la revendication 2,

X_1 est un atome de soufre, un atome d'oxygène ou le groupe suivant $-\text{N}-\text{R}^{10}$ et

R^{10} a la définition indiquée pour R^7 conformément à la revendication 2, à l'exception de groupes acyle y compris des groupes sulfonyle,

R'' est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle inférieur,

caractérisé en ce qu'on fait réagir les composés de formule (II) suivant la revendication 11 avec des composés de formule (IV)



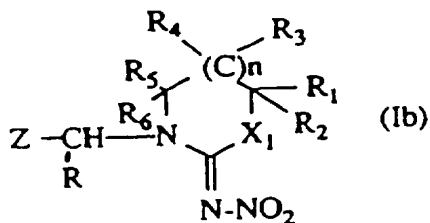
dans laquelle Hal est un atome d'halogène et R'' a la définition indiquée ci-dessus, le cas échéant en présence de solvants inertes et en présence d'accepteurs d'acides, ou bien

on fait réagir les composés de formule (II) cidessus avec des composés de formule (V)



dans laquelle Hal et R'' ont les mêmes définitions que celles qui sont été données ci-dessus, le cas échéant en présence de solvants inertes et en la présence d'accepteurs d'acides.

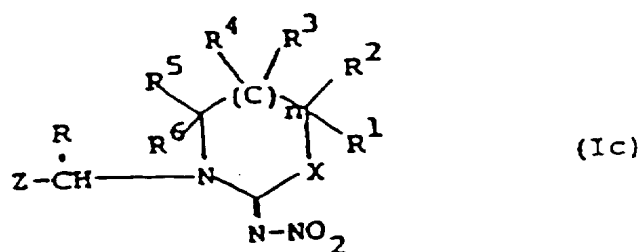
13. Procédé de production de composés de formule (Ib)



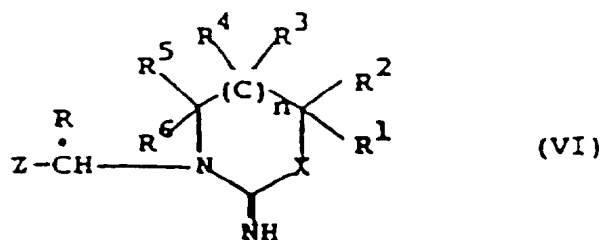
dans laquelle n , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R , X_1 et Z ont les définitions indiquées dans ce qui précède,

caractérisé en ce qu'on fait réagir les composés de formule (II) ci-dessus, conformément à la revendication 11, avec la nitroguanidine, le cas échéant en présence de solvants inertes.

14. Procédé de production de composés de formule (Ic)



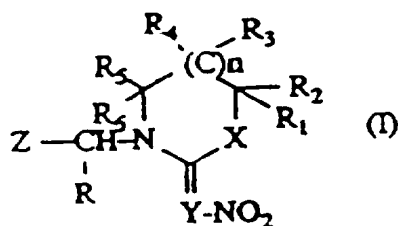
15 dans laquelle n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R et Z ont les définitions données pour la formule (I) de la revendication 2, caractérisé en ce qu'on fait réagir des composés de formule (VI)



dans laquelle

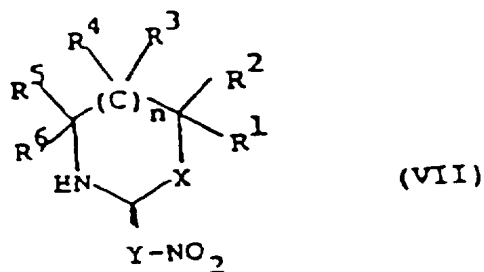
n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, R et Z ont les définitions indiquées dans la revendication 2, avec de l'acide nitrique fumant, le cas échéant en présence de solvants inertes.

15. Procédé de production de composés de formule (I) suivant la revendication 2.



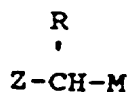
40 dans laquelle

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X, Y, R et Z ont la définition indiquée dans la revendication 2, caractérisé en ce qu'on fait réagir les composés de formule (VII)



55 dans laquelle

n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X et Y ont les définitions indiquées précédemment, avec les composés de formule (VIII)



(VIII)

dans laquelle R et Z ont les définitions indiquées précédemment, M est un atome d'halogène ou le groupe suivant -OSO₂T et T est un groupe alkyle inférieur, un groupe phényle ou un groupe tolyle, le cas échéant en présence de solvants inertes et en présence d'accepteurs d'acides.

16. Compositions insecticides, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins un composé hétérocyclique de formule (I) suivant les revendications 2 à 9.
17. Procédé de préparation de compositions insecticides, caractérisé en ce qu'on mélange des composés hétérocycliques de formule (I) suivant les revendications 2 à 9 avec des diluants et/ou des agents tensio-actifs.
18. Procédé pour combattre des insectes parasites, caractérisé en ce qu'on fait agir des composés hétérocycliques de formule (I) suivant les revendications 2 à 9 sur les insectes parasites et/ou sur leur milieu.